

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平7-25946

(43)公開日 平成7年(1995)1月27日

(51) Int.Cl. <sup>6</sup> C 08 F 110/06 4/654	識別記号 M J.F MFG	庁内整理番号 9053-4J	F I	技術表示箇所
---	----------------------	-------------------	-----	--------

審査請求 未請求 請求項の数2 OL (全28頁)

(21)出願番号 特願平5-175752

(22)出願日 平成5年(1993)7月15日

(71)出願人 000005887

三井石油化学工業株式会社

東京都千代田区霞が関三丁目2番5号

(72)発明者 篠崎 哲徳

山口県玖珂郡和木町和木六丁目1番2号

三井石油化学工業株式会社内

(72)発明者 河北 一光

山口県玖珂郡和木町和木六丁目1番2号

三井石油化学工業株式会社内

(72)発明者 木岡 譲

山口県玖珂郡和木町和木六丁目1番2号

三井石油化学工業株式会社内

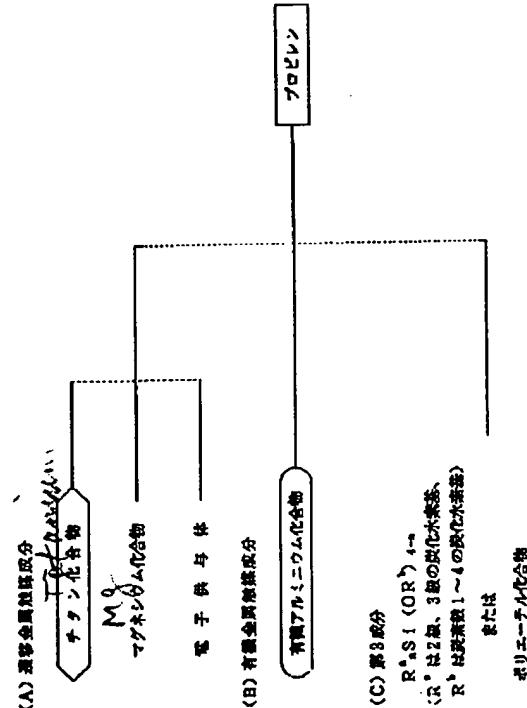
(74)代理人 弁理士 鈴木 俊一郎

(54)【発明の名称】 プロピレン重合体

(57)【要約】

【構成】 230°C、2.16kg荷重におけるメルトフローレート(MFR)が0.1~500g/10分の範囲であり、沸騰ヘブタン不溶成分の<sup>13</sup>C-NMRスペクトルの吸収強度から求められる立体規則性が高く、かつメソ連鎖長(α-メチル炭素が同一方向に向いているプロピレン単位連鎖長)が長く、沸騰ヘブタン不溶成分の結晶化度が60%以上であるプロピレン重合体。

【効果】 剛性および耐熱性に優れると共に、防湿性に優れている。



1

2

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 230℃、2.16kg荷重におけるメルトフローレート(MFR)が0.1~500g/10分の範囲にあり、

沸騰ヘブタン不溶成分の<sup>13</sup>C-NMRスペクトルにおけるP<sub>mmmm</sub>、P<sub>w</sub>の吸収強度から下記式(1)により求められる立体規則性指標[M<sub>s</sub>]の値が0.970~0.995の範囲にあり、\*

$$[M_s] = \frac{[P_{mmmm}]}{[P_w]}$$

(式中、

[P<sub>mmmm</sub>]：プロピレン単位が5単位連続してイソタクチック結合した部位における第3単位目のメチル基に由来する吸収強度であり、

\*沸騰ヘブタン不溶成分の<sup>13</sup>C-NMRスペクトルにおけるP<sub>mmmm</sub>、P<sub>mmmr</sub>、P<sub>mmrr</sub>、P<sub>mrmm</sub>、P<sub>mrmm</sub>、P<sub>rrrr</sub>、P<sub>w</sub>の吸収強度から下記式(2)により求められる立体規則性指標[M<sub>s</sub>]の値が0.0020~0.0050の範囲にあり、

沸騰ヘブタン不溶成分の結晶化度が60%以上であることを特徴とするプロピレン重合体；

【数1】

…(1)

[P<sub>w</sub>]：プロピレン単位のメチル基に由来する吸収強度である。)

【数2】

$$[M_3] = \frac{[P_{mmrm}] + [P_{mrmr}] + [P_{mrrr}] + [P_{rmmr}] + [P_{rrmr}] + [P_{rrrr}]}{[P_w]} \quad \cdots (2)$$

(式中、

$[P_{mmrm}]$  : プロピレン単位を  $\begin{array}{c} | \\ \diagup \quad \diagdown \\ | \quad | \quad | \end{array}$  で表したときに、  $\begin{array}{c} | \\ \diagup \quad \diagdown \\ | \quad | \quad | \end{array}$

で示される構造を有するプロピレン単位5連鎖中の第3単位目の  
メチル基に由来する吸収強度であり、

$[P_{mrmr}]$  : プロピレン単位を  $\begin{array}{c} | \\ \diagup \quad \diagdown \\ | \quad | \quad | \end{array}$  で表したときに、  $\begin{array}{c} | \\ \diagup \quad \diagdown \\ | \quad | \quad | \end{array}$

で示される構造を有するプロピレン単位5連鎖中の第3単位目の  
メチル基に由来する吸収強度であり、

$[P_{mrrr}]$  : プロピレン単位を  $\begin{array}{c} | \\ \diagup \quad \diagdown \\ | \quad | \quad | \end{array}$  で表したときに、  $\begin{array}{c} | \\ \diagup \quad \diagdown \\ | \quad | \quad | \end{array}$

で示される構造を有するプロピレン単位5連鎖中の第3単位目の  
メチル基に由来する吸収強度であり、

$[P_{rmmr}]$  : プロピレン単位を  $\begin{array}{c} | \\ \diagup \quad \diagdown \\ | \quad | \quad | \end{array}$  で表したときに、  $\begin{array}{c} | \\ \diagup \quad \diagdown \\ | \quad | \quad | \end{array}$

で示される構造を有するプロピレン単位5連鎖中の第3単位目の  
メチル基に由来する吸収強度であり、

$[P_{rrmr}]$  : プロピレン単位を  $\begin{array}{c} | \\ \diagup \quad \diagdown \\ | \quad | \quad | \end{array}$  で表したときに、  $\begin{array}{c} | \\ \diagup \quad \diagdown \\ | \quad | \quad | \end{array}$

で示される構造を有するプロピレン単位5連鎖中の第3単位目の  
メチル基に由来する吸収強度であり、

$[P_{rrrr}]$  : プロピレン単位を  $\begin{array}{c} | \\ \diagup \quad \diagdown \\ | \quad | \quad | \end{array}$  で表したときに、  $\begin{array}{c} | \\ \diagup \quad \diagdown \\ | \quad | \quad | \end{array}$

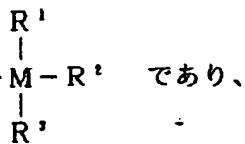
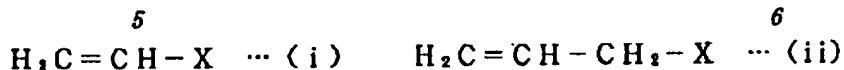
で示される構造を有するプロピレン単位5連鎖中の第3単位目の  
メチル基に由来する吸収強度であり、

$[P_w]$  : プロピレン単位のメチル基に由来する吸収強度である。)。

【請求項2】 下記式(1)または(11)で表される化40 プロピレン重合体：

合物から誘導される構成単位からなる重合体を10~1 【化1】

0000 ppmの範囲の量で含有する請求項1に記載の



(式中、Xはシクロアルキル基、アリール基または  
Mは炭素またはケイ素であり、R<sup>1</sup>およびR<sup>2</sup>は炭化水素基であり、  
R<sup>3</sup>は水素または炭化水素基である)

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の技術分野】本発明は、プロピレン重合体に関する、さらに詳しくは、沸騰ヘブタン不溶成分の結晶化度が高く、かつ高立体規則性を有し、しかも極めて長いメソ連鎖(α-メチル炭素が同一方向に向いているプロピレン単位連鎖)を有するプロピレン重合体に関するものである。

## 【0002】

【発明の技術的背景】結晶性ポリプロピレンなどのポリオレフィンは、周期律表第IV～VI族の遷移金属の化合物と、周期律表第I～III族の金属の有機金属化合物とかなる、いわゆるチーグラー・ナッタ触媒を用いオレフィンを重合することによって得られることはよく知られている。そしてこのような触媒を用いて、高立体規則性の結晶性ポリオレフィンを高重合活性で得る方法が研究されている。

【0003】たとえば、特開昭61-209207号公報、特開昭62-104810号公報、特開昭62-104811号公報、特開昭62-104812号公報、特開昭62-104813号公報、特開平1-311106号公報、特開平1-318011号公報、特開平2-166104号公報などには、チタン、マグネシウム、ハロゲンおよび電子供与体を含むチタン含有固体触媒成分と、有機アルミニウム化合物および電子供与体から形成される触媒によってオレフィンを重合すると、高い重合活性で高立体規則性のポリオレフィンが得られることが開示されている。

【0004】また、本出願人も高立体規則性の結晶性ポリオレフィンを高重合活性で得られるようなオレフィン重合触媒およびオレフィンの重合方法について、下記のように既に数多くの提案を行っている。(たとえば、特開昭50-108385号公報、特開昭50-126590号公報、特開昭51-20297号公報、特開昭51-28189号公報、特開昭51-64586号公報、特開昭51-92885号公報、特開昭51-136625号公報、特開昭52-87489号公報、特開昭52-100596号公報、特開昭52-147688号公報、特開昭52-104593号公報、特開昭53-2580号公報、特開昭53-40093号公報、特開昭53-40094号公報、特開昭53-43094号公報、特開昭55-135103号公報、特開昭55-152710号

公報、特開昭56-811号公報、特開昭56-11908号公報、特開昭56-18606号公報、特開昭58-83006号公報、特開昭58-138705号公報、特開昭58-138706号公報、特開昭58-138707号公報、特開昭58-138708号公報、特開昭58-138709号公報、特開昭58-138710号公報、特開昭58-138715号公報、特開昭58-138720号公報、特開昭58-138721号公報、特開昭58-215408号公報、特開昭59-47210号公報、特開昭59-117508号公報、特開昭59-117509号公報、特開昭59-207904号公報、特開昭59-206410号公報、特開昭59-206408号公報、特開昭59-206407号公報、特開昭61-69815号公報、特開昭61-69821号公報、特開昭61-69822号公報、特開昭61-69823号公報、特開昭63-22806号公報、特開昭63-95208号公報、特開昭63-199702号公報、特開昭63-199703号公報、特開昭63-202603号公報、特開昭63-202604号公報、特開昭63-223008号公報、特開昭63-223009号公報、特開昭63-264609号公報、特開昭64-87610号公報、特開昭64-156305号公報、特開平2-77407号公報、特開平2-84404号公報、特開平2-229807号公報、特開平2-229806号公報、特開平2-229805号公報など)ところで結晶性ポリプロピレンは、剛性が高く、一般に高い熱変形温度、融点、結晶化温度を有するため、優れた耐熱性を示し、結晶化速度が速く、透明性が高いなどの優れた性質を示す。そのため、容器やフィルムなどの種々の用途に好適に用いられている。ポリプロピレンは、結晶化度を高めると剛性や耐熱性が高まるので、結晶化度の高いポリプロピレンは、より高い剛性および耐熱性が要求される用途に用いることができる。また、従来の用途に用いる場合には、製品の薄肉化やタルクなどのフィラー配合量を低減させることができるので軽量化を図ることができる。

【0005】従来から結晶性ポリプロピレンでは、核材を配合するなどの方法で結晶化度を高めてきたが、従来の結晶性ポリプロピレンでは、NMR測定によるアイソタクチックペントッド値が9.0～9.5%程度であり、剛性、耐熱性などの向上には限界があった。このためアイソタクチックペントッド値の極めて高い結晶性ポリプロピレン、すなわち立体規則性の極めて高い結晶性ポリプロピレンの出現が望まれている。

【0006】また、従来の結晶性ポリプロピレンからな

7

るフィルムは、防湿性が必ずしも充分ではなく、剛性、耐熱性などに優れると共に、防湿性にも優れた結晶性ポリプロピレンの出現が望まれている。

【0007】

【発明の目的】本発明は、剛性および耐熱性に優れると共に、防湿性に優れるプロピレン重合体を提供することを目的としている。

【0008】

【発明の概要】本発明に係るプロピレン重合体は、230°C、2.16 kg荷重におけるメルトフローレート (MFR) が0.1~500 g/10分の範囲にあり、沸騰ヘブタン不溶成分の<sup>13</sup>C-NMRスペクトルにおけるP<sub>mmmm</sub>、P<sub>w</sub>の吸収強度から下記式(1)により求められる立体規則性指標 [M<sub>6</sub>] の値が0.970~0.995の範囲にあり、沸騰ヘブタン不溶成分の<sup>13</sup>C-NMRスペクトルにおけるP<sub>mmrm</sub>、P<sub>mrmm</sub>、P<sub>rrmr</sub>、P<sub>rrrr</sub>、P<sub>rmrr</sub>、P<sub>rrrr</sub>、P<sub>w</sub>の吸収強度から下記式(2)により求められる立体規則性指標 [M<sub>1</sub>] の値が0.0020~0.0050の範囲にあり、沸騰ヘブタン不溶成分の結晶化度が60%以上であることを特徴としている。

\*るP<sub>mmmm</sub>、P<sub>w</sub>の吸収強度から下記式(1)により求められる立体規則性指標 [M<sub>6</sub>] の値が0.970~0.995の範囲にあり、沸騰ヘブタン不溶成分の<sup>13</sup>C-NMRスペクトルにおけるP<sub>mmrm</sub>、P<sub>mrmm</sub>、P<sub>rrmr</sub>、P<sub>rrrr</sub>、P<sub>rmrr</sub>、P<sub>rrrr</sub>、P<sub>w</sub>の吸収強度から下記式(2)により求められる立体規則性指標 [M<sub>1</sub>] の値が0.0020~0.0050の範囲にあり、沸騰ヘブタン不溶成分の結晶化度が60%以上であることを特徴としている。

【0009】

【数3】

… (1)

P<sub>w</sub> : プロピレン単位のメチル基に由来する吸収強度である。)

【0011】

【数4】

【0010】(式中、

P<sub>mmmm</sub> : プロピレン単位が5単位連続してイソタクチック結合した部位における第3単位目のメチル基に由来する吸収強度であり、

$$[M_3] = \frac{[P_{mmrm}] + [P_{mrmr}] + [P_{mrmm}] + [P_{mrmm}] + [P_{mmmr}] + [P_{rrrr}]}{[P_w]} \quad \cdots (2)$$

(式中、

[P<sub>mmrm</sub>] : プロピレン単位を 「」 で表したときに、「」 「」 「」 「」

で示される構造を有するプロピレン単位5連鎖中の第3単位目の  
メチル基に由来する吸収強度であり、

[P<sub>mrmr</sub>] : プロピレン単位を 「」 で表したときに、「」 「」 「」 「」

で示される構造を有するプロピレン単位5連鎖中の第3単位目の  
メチル基に由来する吸収強度であり、

[P<sub>mrmm</sub>] : プロピレン単位を 「」 で表したときに、「」 「」 「」 「」

で示される構造を有するプロピレン単位5連鎖中の第3単位目の  
メチル基に由来する吸収強度であり、

[P<sub>mrmm</sub>] : プロピレン単位を 「」 で表したときに、「」 「」 「」 「」

で示される構造を有するプロピレン単位5連鎖中の第3単位目の  
メチル基に由来する吸収強度であり、

[P<sub>mmmr</sub>] : プロピレン単位を 「」 で表したときに、「」 「」 「」 「」

で示される構造を有するプロピレン単位5連鎖中の第3単位目の  
メチル基に由来する吸収強度であり、

[P<sub>rrrr</sub>] : プロピレン単位を 「」 で表したときに、「」 「」 「」 「」

で示される構造を有するプロピレン単位5連鎖中の第3単位目の  
メチル基に由来する吸収強度であり、

[P<sub>w</sub>] : プロピレン単位のメチル基に由来する吸収強度である。)。

【0012】本発明に係るプロピレン重合体は、下記式 40 の量で含有していることが望ましい。

(1) または (II) で表される化合物から誘導される構成単位からなる重合体を 10~10000 ppm の範囲

【0013】  
【化2】



(式中、Xはシクロアルキル基、アリール基または  $\begin{array}{c} R^1 \\ | \\ -M-R^2 \\ | \\ R^3 \end{array}$  であり、

Mは炭素またはケイ素であり、R' およびR'' は炭化水素基であり、R''' は水素または炭化水素基である)

[0 0 1 4]

【発明の具体的説明】以下本発明に係るプロピレン重合体について具体的に説明する。なお本発明において「重合」という語は、単独重合のみならず、共重合を包含した意味で用いられることがあり、また「重合体」という語は、単独重合体のみならず、共重合体を包含した意味で用いられることがある。

【0015】本発明に係るプロピレン重合体は、プロピレンの単独重合体である。このようなプロピレン重合体では、230℃、2.16kg荷重におけるメルトフローレート(MFR)が0.1~500g/10分、好ましくは0.2~300g/10分の範囲にあることが望\*

$$[M_6] = \frac{[P_{\text{ann}n}]}{[P_w]} \quad \dots (1)$$

〔0018〕（式中、

【P<sub>mmmm</sub>】：プロピレン単位が5単位連続してイソタクチック結合した部位における第3単位目のメチル基に由来する吸収強度

[Pw] : プロピレン単位のメチル基に由来する吸収強度)

次に本発明に係るプロピレン重合体の沸騰ヘプタン不溶※

\*ましい。

【0016】なおメルトフローレート(MFR)は、ASTM D1238-65Tに従い230℃、2.16kg荷重の条件下に測定される。本発明に係るプロピレン重合体は、沸騰ヘプタン不溶成分の<sup>13</sup>C-NMRスペクトルにおけるP<sub>mm</sub>、P<sub>w</sub>の吸収強度から下記式(1)により求められる立体規則性指標[M<sub>s</sub>]の値が0.970～0.995、好ましくは0.980～0.995、より好ましくは0.982～0.995の範囲にある。

(0017)

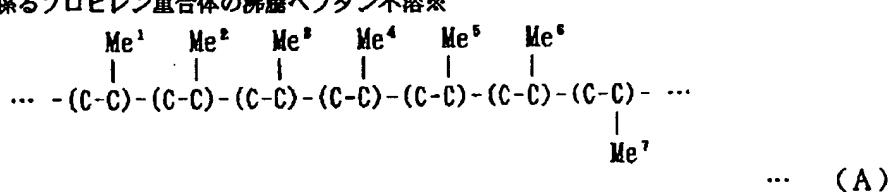
【數5】

※成分の立体規則性の評価に用いられる立体規則性指標  $[M_5]$  について具体的に説明する。

【0019】プロピレンの単独重合体は、たとえば下記式(A)のように表すことができる。

[00201]

〔化3〕



ここで、

プロピレン単位  $-\overset{\text{Me}}{\underset{|}{\text{C}}}(\text{C}-\text{C})-$  を 「」と略記し 「」を m (meso) 、

左の  $\text{L} \text{ } \text{L}$  を  $r$  (racemo) としたときに  $\text{L} \text{ } \text{L} \text{ } \text{L} \text{ } \text{L}$

【0021】で表されるプロピレン単位5連鎖中の3単位目のメチル基(たとえば $\text{Me}^3$ 、 $\text{Me}^4$ )に由来する $^{13}\text{C}$ -NMRスペクトルにおける吸収強度を $P_{\text{mmmm}}$ とし、プロピレン単位中の全メチル基( $\text{Me}^1$ 、 $\text{Me}^2$ 、 $\text{Me}^3\cdots$ )に

由来する吸収強度を  $P_w$  とすると、上記式 (A) で表される重合体の立体規則性は、 $P_{mmmm}$  と  $P_w$  の比、すなわち上記式 (1) から求められる値  $[M_1]$  により評価することができる。

13

【0022】したがって、本発明に係るプロピレン重合体の沸騰ヘブタン不溶成分の立体規則性は、該不溶成分の<sup>13</sup>C-NMRスペクトルにおけるP<sub>mmrm</sub>、P<sub>w</sub>の吸収強度から上記式(1)により求められる立体規則性指標【M<sub>s</sub>】の値により評価することができる。

【0023】本発明に係るプロピレン重合体は、沸騰ヘブタン不溶成分の上記式(1)により求められる立体規則性指標【M<sub>s</sub>】の値が0.970~0.995の範囲内であると共に、沸騰ヘブタン不溶成分の<sup>13</sup>C-NMRスペクトルにおけるP<sub>mmrm</sub>、P<sub>mrmr</sub>、P<sub>mrmm</sub>、P<sub>mrmm</sub>、P<sub>rrrr</sub>、P<sub>w</sub>の吸収強度から上記式(1)により求められる立体規則性指標【M<sub>s</sub>】の値が0.0020~0.0050、好ましくは0.0023~0.0045、より好ましくは0.0025~0.0040の範囲にある。

\*ベクトルにおけるP<sub>mmrm</sub>、P<sub>mrmm</sub>、P<sub>mrmm</sub>、P<sub>mrmm</sub>、P<sub>rrrr</sub>、P<sub>w</sub>の吸収強度から下記式(2)により求められる立体規則性指標【M<sub>s</sub>】の値が0.0020~0.0050、好ましくは0.0023~0.0045、より好ましくは0.0025~0.0040の範囲にある。

【0024】

【数6】

$$[M_s] = \frac{[P_{mmrm}] + [P_{mrmm}] + [P_{mrmm}] + [P_{mrmm}] + [P_{rrrr}]}{[P_w]} \quad \dots (2)$$

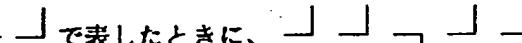
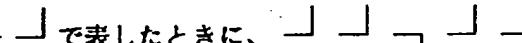
(式中、

[P<sub>mmrm</sub>] : プロピレン単位を  で表したときに、 

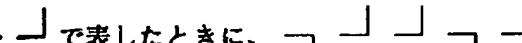
で示される構造を有するプロピレン単位5連鎖中の第3単位目のメチル基に由来する吸収強度であり、

[P<sub>mrmm</sub>] : プロピレン単位を  で表したときに、 

で示される構造を有するプロピレン単位5連鎖中の第3単位目のメチル基に由来する吸収強度であり、

[P<sub>mrmm</sub>] : プロピレン単位を  で表したときに、 

で示される構造を有するプロピレン単位5連鎖中の第3単位目のメチル基に由来する吸収強度であり、

[P<sub>rrrr</sub>] : プロピレン単位を  で表したときに、 

で示される構造を有するプロピレン単位5連鎖中の第3単位目のメチル基に由来する吸収強度であり、

[P<sub>mmrm</sub>] : プロピレン単位を  で表したときに、 

で示される構造を有するプロピレン単位5連鎖中の第3単位目のメチル基に由来する吸収強度であり、

[P<sub>rrrr</sub>] : プロピレン単位を  で表したときに、 

で示される構造を有するプロピレン単位5連鎖中の第3単位目のメチル基に由来する吸収強度であり、

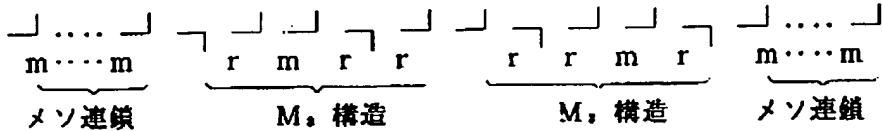
[P<sub>w</sub>] : プロピレン単位のメチル基に由来する吸収強度である。)。

【0025】上記式(2)中、 [P<sub>mmrm</sub>]、 [P<sub>mrmm</sub>] は、プロピレン単位連鎖中における5個の連続する [P<sub>rrrr</sub>]、 [P<sub>rrrr</sub>]、 [P<sub>rrrr</sub>]、 [P<sub>rrrr</sub>]、 [P<sub>rrrr</sub> 50] プロピレン単位のメチル基のうち、3個が同一方向、2

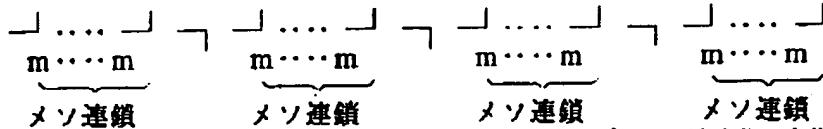
個が反対方向を向いた構造（以下「M<sub>1</sub> 構造」ということがある）を有するプロピレン単位5連鎖中の第3単位目のメチル基に由来する吸収強度を示している。すなわち上記（2）により求められる立体規則性指標 [M<sub>1</sub>] の値は、プロピレン単位連鎖中におけるM<sub>1</sub> 構造の割合を示している。

【0026】本発明のプロピレン重合体は、沸騰ヘプタン不溶成分の上記式（1）により求められる立体規則性指標 [M<sub>1</sub>] の値が0.970～0.995の範囲にあり、沸騰ヘプタン不溶成分の上記式（2）により求められる立体規則性指標 [M<sub>1</sub>] の値が0.0020～0.0050の範囲にあるため極めて長いメソ連鎖（ $\alpha$ -メチル炭素が同一方向に向いているプロピレン単位連鎖）を有している。

【0027】一般にポリプロピレンは、立体規則性指標 [M<sub>1</sub>] の値が小さい方がメソ連鎖が長い。しかし立体\* 構造（イ）



構造（イ）



構造（ロ）

【0030】上記構造（イ）で表されるポリプロピレンの立体規則性指標 [M<sub>1</sub>] の値は0.986であり、上記構造（ロ）で表されるポリプロピレンの立体規則性指標 [M<sub>1</sub>] の値は0.985であり、構造（イ）で表されるポリプロピレンおよび構造（ロ）で表されるポリプロピレンの立体規則性指標 [M<sub>1</sub>] の値は、ほぼ等しい値である。しかしながら、M<sub>1</sub> 構造を有する構造（イ）で表されるポリプロピレンでは、メソ連鎖に含まれるプロピレン単位は、平均4.97単位であり、M<sub>1</sub> 構造を含有しない構造（ロ）で表されるポリプロピレンでは、メソ連鎖に含まれるプロピレン単位は、平均2.50単位となる。すなわち、立体規則性指標 [M<sub>1</sub>] の値が極めて大きいポリプロピレンでは、プロピレン単位連鎖中に含まれるr (racemo) で示される構造の割合が極めて小さくなるので、r (racemo) で示される構造が集中して存在するポリプロピレン（M<sub>1</sub> 構造を有するポリプロピレン）は、r (racemo) で示される構造が分散して存在するポリプロピレン（M<sub>1</sub> 構造を有しないポリプロピレン）より長いメソ連鎖を有することになる。

【0031】本発明のプロピレン重合体は、上記構造（イ）で示されるようなM<sub>1</sub> 構造を有する高結晶性ポリプロピレンであり、沸騰ヘプタン不溶成分の立体規則性指標 [M<sub>1</sub>] の値が0.970～0.995の範囲にあ

\*規則性指標 [M<sub>1</sub>] の値が極めて大きく、立体規則性指標 [M<sub>1</sub>] の値が非常に小さい場合には、立体規則性指標 [M<sub>1</sub>] の値がほぼ同じであれば立体規則性指標 [M<sub>1</sub>] の値が大きい方がメソ連鎖が長くなる場合がある。

【0028】たとえば下記に示すような構造（イ）を有するポリプロピレンと、構造（ロ）を有するポリプロピレンとを比較すると、M<sub>1</sub> 構造を有する構造（イ）で表されるポリプロピレンは、M<sub>1</sub> 構造を有しない構造（ロ）で表されるポリプロピレンに比べ長いメソ連鎖を有している。（ただし下記構造（イ）、構造（ロ）は、いずれも1003単位のプロピレン単位からなるものとする。）

【0029】

【化4】

り、沸騰ヘプタン不溶成分の立体規則性指標 [M<sub>1</sub>] の値が0.0020～0.0050の範囲にある。このような構造を有する本発明のプロピレン重合体は、理由は定かではないが、従来の高結晶性ポリプロピレンに比べて高い剛性、耐熱性および防湿性を有している。

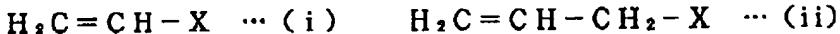
【0032】なお、沸騰ヘプタン不溶成分の立体規則性指標 [M<sub>1</sub>] の値が、0.0020～0.0050の範囲からはずれると、上記の特性が低下することがある。本発明ではプロピレン重合体の沸騰ヘプタン不溶成分は、以下のようにして調製される。すなわち、攪拌装置付1リットルのフラスコに、重合体試料3g、2,6-ジtert-ブチル-4-メチルフェノール20mg、n-デカン500mlを入れ、145℃の油浴上で加熱溶解させる。重合体試料が溶解した後、約8時間かけて室温まで冷却し、続いて23℃の水浴上で8時間保持する。析出した重合体（23℃デカン不溶成分）を含むn-デカン懸濁液をG-4（またはG-2）のグラスフィルターで濾過分離し、減圧乾燥した後、重合体1.5gを6時間以上ヘプタンを用いてソックスレー抽出した沸騰ヘプタン不溶成分が試料となる。本発明に係るプロピレン重合体の沸騰ヘプタン不溶成分量は、通常80重量%以上、好ましくは90重量%以上、より好ましくは94重量%以上、さらに好ましくは95重量%以上、特に好ましくは96重量%以

17

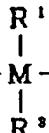
上である。なお、上記の沸騰ヘブタン不溶成分量は、23℃デカン可溶成分は、沸騰ヘブタンにも可溶と仮定して算出されるものである。

【0033】本発明においてプロピレン重合体の沸騰ヘブタン不溶成分のNMR測定は、たとえば次のようにして行われる。すなわち、該不溶成分0.35gをヘキサクロロブタジエン2.0mlに加熱溶解させる。この溶液をグラスフィルター(G2)で濾過した後、重水素化ベンゼン0.5mlを加え、内径10mmのNMRチューブに装入する。そして日本電子製GX-500型NMR測定装置を用い、120℃で<sup>13</sup>C-NMR測定を行う。積算回数は、10,000回以上とする。立体規則性指標[M<sub>6</sub>]および[M<sub>4</sub>]の値は、上記測定によって得られる各々の構造に基づくピーク強度あるいはピーク強度の総和とから求めることができる。

【0034】本発明に係るプロピレン重合体の沸騰ヘブタン不溶成分の結晶化度は、60%以上、好ましくは6\*



(式中、Xはシクロアルキル基、アリール基または



であり、

Mは炭素またはケイ素であり、R<sup>1</sup>およびR<sup>2</sup>は炭化水素基であり、R<sup>3</sup>は水素または炭化水素基である)

【0038】上記式(i)において、Xで示されるシクロアルキル基としては、シクロベンチル基、シクロヘキシル基、シクロヘプチル基などが挙げられ、アリール基としては、フェニル基、トリル基、キシリル基、ナフチル基などが挙げられる。

【0039】上記式(i)または(ii)において、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>およびR<sup>3</sup>で示される炭化水素基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基などのアルキル基、フェニル基、ナフチル基などのアリール基、あるいはノルボルニル基などが挙げられる。さらにR<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>およびR<sup>3</sup>で示される炭化水素基には、ケイ素、ハロゲンが含まれていてもよい。

【0040】このような上記式(i)または(ii)で示される化合物として具体的には、3-メチル-1-ブテン、3-メチル-1-ペンテン、3-エチル-1-ペンテン、4-メチル-1-ペンテン、4-メチル-1-ヘキセン、4,4-ジメチル-1-ヘキセン、4,4-ジメチル-1-ペンテン、4-エチル-1-ヘキセン、3-エチル-1-ヘキセン、アリルナフタレン、アリルノルボルナン、スチレン、ジメチルスチレン類、ビニルナフタレン類、アリルトルエン類、アリルベンゼン、ビニルシクロヘキサン、ビニルシクロベンタン、ビニルシクロヘブタン、アリルトリアルキルシラン類などが例示

できる。これらの中では3-メチル-1-ブテン、3-メチル-1-ペンテン、3-エチル-1-ヘキセン、ビニルシクロヘキサン、アリルトリメチルシラン、ジメチルスチレンなどを含有していることが好ましく、3-メチル-1-ブテン、ビニルシクロヘキサン、アリルトリメチルシランを含有していることがより好ましく、3-メチル-1-ブテンを含有していることが特に好ましい。

【0041】また本発明に係るプロピレン重合体は、プロピレン以外の炭素数20以下のオレフィン、あるいは炭素数4~20のジエン化合物から誘導される構成単位を少量含有していてもよい。

【0042】このようにプロピレン重合体が、プロピレン以外のモノマー成分を少量含んでいても、上記立体規則性指標[M<sub>6</sub>]の値および立体規則性指標[M<sub>4</sub>]の値に実質的に影響を与えるものではない。

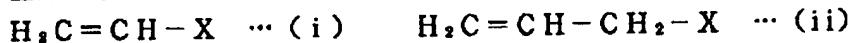
【0043】本発明に係るプロピレン重合体では、密度が0.900~0.936g/cm<sup>3</sup>、好ましくは0.910~0.936g/cm<sup>3</sup>の範囲にあることが望ましい。また本発明に係るプロピレン重合体では、23℃デカン可溶成分量は、3.0%以下、好ましくは2.5%以下、より好ましくは2.0%以下、特に好ましくは1.5%以下であることが望ましい。

【0044】なお、プロピレン重合体の23℃デカン可溶成分量は、以下のようにして測定される。すなわち、攪拌装置付1リットルのフラスコに、重合体試料3g、2,6-ジ tert-ブチル-4-メチルフェノール20mg、n-デカン500mlを入れ、145℃の油浴上で加熱溶解させる。重合体試料が溶解した後、約8時間かけて室温まで冷却し、続いて23℃の水浴上で8時間保持する。析出した重合体と、溶解ポリマーを含むn-デカン懸濁液とをG-4（またはG-2）のグラスフィルターで濾過分離する。得られた溶液を10mmHg、150℃で、恒量になるまで乾燥し、その重量を測定して、前記混合溶媒中への重合体の可溶成分量とし、試料重合体の重量に対する百分率として算出する。

【0045】本発明に係るプロピレン重合体の沸騰ヘプタン不溶成分の135℃での半結晶化時間は、500秒以下、好ましくは100秒以下、より好ましくは80秒以下、特に好ましくは70秒以下であることが望ましい。

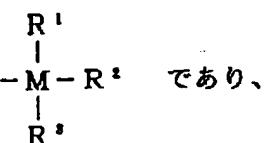
【0046】なお、プロピレン重合体の沸騰ヘプタン不溶成分の135℃での半結晶化時間は、以下のようにして測定される。すなわちバーキンエルマー社製示差熱計を用いて、135℃における上記重合体の沸騰ヘプタン不溶成分の結晶化による発熱量と時間との関係を測定し、発熱量が総発熱量の50%に達するまでに要する時間をもって半結晶化時間とする。

【0047】本発明に係るプロピレン重合体では、沸騰ヘプタン不溶成分の融点と結晶化温度との差は、45℃以下、好ましくは43℃以下、より好ましくは40℃以下であることが望ましい。



\*

（式中、Xはシクロアルキル基、アリール基または



Mは炭素またはケイ素であり、R<sup>1</sup>およびR<sup>2</sup>は炭化水素基であり、

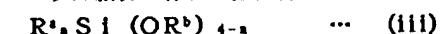
R<sup>3</sup>は水素または炭化水素基である）

【0051】 [II] 有機金属触媒成分（b）と、[II] 上記式（ii）で示されるケイ素化合物（c）または複数の原子を介して存在する2個以上のエーテル結合を有する化合物（d）とから形成されるオレフィン重合触媒の存在下に、プロピレンを重合させることにより製造することができる。

【0052】図1および図2に本発明に係るプロピレン重合体の製造に使用されるオレフィン重合触媒の調製工程を示す。以下に本発明に係るプロピレン重合体の製造に使用されるオレフィン重合触媒を形成する各成分につ

\* 【0048】本発明に係るプロピレン重合体の135℃のデカリニ中で測定される極限粘度[η]は、通常3.0～0.001dl/g、好ましくは1.0～0.01dl/g、特に好ましくは8～0.05dl/gの範囲にあることが望ましい。

【0049】このような本発明に係るプロピレン重合体は、たとえば、[Ia] マグネシウムチタン、ハロゲンおよび電子供与体を必須成分として含有する固体状チタン触媒成分（a）と、[II] 有機金属触媒成分（b）と、[III] 下記式（iii）で示されるケイ素化合物（c）または複数の原子を介して存在する2個以上のエーテル結合を有する化合物（d）と



（式中、nは1、2または3であり、nが1のとき、R<sup>1</sup>は2級または3級の炭化水素基であり、nが2または3のとき、R<sup>1</sup>の少なくとも1つは2級または3級の炭化水素基であり、R<sup>2</sup>は同一であっても異なっていてもよく、R<sup>2</sup>は炭素数1～4の炭化水素基であって、4-nが2または3であるとき、R<sup>2</sup>は同一であっても異なっていてもよい。）から形成されるオレフィン重合触媒の存在下に、好ましくは[ Ib] マグネシウム、チタン、ハロゲンおよび電子供与体を必須成分として含有する固体状チタン触媒成分（a）と、有機金属触媒成分（b）との存在下に、下記式（i）または（ii）で表されるオレフィンから選ばれる少なくとも1種のオレフィンを予備重合してなる予備重合触媒成分と、

【0050】

【化6】

いて具体的に説明する。

【0053】固体状チタン触媒成分（a）は、下記のようなマグネシウム化合物、チタン化合物および電子供与体を接触させることにより調製することができる。固体状チタン触媒成分（a）の調製に用いられるチタン化合物として具体的には、たとえば、次式で示される4種のチタン化合物を挙げることができる。



（式中、Rは炭化水素基であり、Xはハロゲン原子であり、gは0≤g≤4である。）

このようなチタン化合物として、具体的には、 $TiCl_4$ 、 $TiBr_4$ 、 $TiI_4$ などのテトラハロゲン化チタン； $Ti(OCH_3)_4Cl_2$ 、 $Ti(OC_2H_5)_4Cl_2$ 、 $Ti(On-C_4H_9)_4Cl_2$ 、 $Ti(OC_2H_5)_4Br_2$ 、 $Ti(O-iso-C_4H_9)_4Br_2$ などのトリハロゲン化アルコキシチタン； $Ti(OCH_3)_4Cl_2$ 、 $Ti(OC_2H_5)_4Cl_2$ 、 $Ti(On-C_4H_9)_4Cl_2$ 、 $Ti(OC_2H_5)_4Br_2$ などのジハロゲン化ジアルコキシチタン； $Ti(OCH_3)_4Cl$ 、 $Ti(OC_2H_5)_4Cl$ 、 $Ti(On-C_4H_9)_4Cl$ 、 $Ti(OC_2H_5)_4Br$ などのモノハロゲン化トリアルコキシチタン； $Ti(OCH_3)_4$ 、 $Ti(OC_2H_5)_4$ 、 $Ti(On-C_4H_9)_4$ 、 $Ti(O-2-エチルヘキシル)_4$ などのテトラアルコキシチタンなどを例示することができる。

【0055】これらの中ではハロゲン含有チタン化合物が好ましく、さらにテトラハロゲン化チタンが好ましく、特に四塩化チタンが好ましい。これらチタン化合物は単独で用いてもよいし、2種類以上を組み合わせて用いてもよい。さらにこれらのチタン化合物は、炭化水素化合物あるいはハロゲン化炭化水素化合物などに希釈されていてもよい。

【0056】固体状チタン触媒成分(a)の調製に用いられるマグネシウム化合物としては、還元性を有するマグネシウム化合物および還元性を有しないマグネシウム化合物を挙げることができる。

【0057】ここで還元性を有するマグネシウム化合物としては、たとえばマグネシウム-炭素結合あるいはマグネシウム-水素結合を有するマグネシウム化合物を挙げることができる。このような還元性を有するマグネシウム化合物の具体的な例としては、ジメチルマグネシウム、ジエチルマグネシウム、ジプロピルマグネシウム、ジブチルマグネシウム、ジアミルマグネシウム、ジヘキシルマグネシウム、ジデシルマグネシウム、エチル塩化マグネシウム、プロピル塩化マグネシウム、ブチル塩化マグネシウム、ヘキシル塩化マグネシウム、アミル塩化マグネシウム、ブチルエトキシマグネシウム、エチルブチルマグネシウム、ブチルマグネシウムハイドライドなどを挙げることができる。これらマグネシウム化合物は、単独で用いることもできるし、後述する有機金属化合物と錯化合物を形成していてもよい。また、これらマグネシウム化合物は、液体であってもよく、固体であってもよいし、金属マグネシウムと対応する化合物とを反応させることで誘導してもよい。さらに触媒調製中に上記の方法を用いて金属マグネシウムから誘導することもできる。

【0058】還元性を有しないマグネシウム化合物の具体的な例としては、塩化マグネシウム、臭化マグネシウム、ヨウ化マグネシウム、フッ化マグネシウムのようなハロゲン化マグネシウム；メトキシ塩化マグネシウム、エトキシ塩化マグネシウム、イソプロポキシ塩化マグネシウム、ブトキシ塩化マグネシウム、オクトキシ塩化マ

グネシウムのようなアルコキシマグネシウムハライド；フェノキシ塩化マグネシウム、メチルフェノキシ塩化マグネシウムのようなアリロキシマグネシウムハライド； $EtO_2Mg$ 、 $Et_2O_2Mg$ 、 $Et_3O_2Mg$ 、 $Et_4O_2Mg$ 、 $Et_5O_2Mg$ 、 $Et_6O_2Mg$ 、 $Et_7O_2Mg$ 、 $Et_8O_2Mg$ 、 $Et_9O_2Mg$ 、 $Et_10O_2Mg$ 、 $Et_11O_2Mg$ 、 $Et_12O_2Mg$ 、 $Et_13O_2Mg$ 、 $Et_14O_2Mg$ 、 $Et_15O_2Mg$ 、 $Et_16O_2Mg$ 、 $Et_17O_2Mg$ 、 $Et_18O_2Mg$ 、 $Et_19O_2Mg$ 、 $Et_20O_2Mg$ 、 $Et_21O_2Mg$ 、 $Et_22O_2Mg$ 、 $Et_23O_2Mg$ 、 $Et_24O_2Mg$ 、 $Et_25O_2Mg$ 、 $Et_26O_2Mg$ 、 $Et_27O_2Mg$ 、 $Et_28O_2Mg$ 、 $Et_29O_2Mg$ 、 $Et_30O_2Mg$ 、 $Et_31O_2Mg$ 、 $Et_32O_2Mg$ 、 $Et_33O_2Mg$ 、 $Et_34O_2Mg$ 、 $Et_35O_2Mg$ 、 $Et_36O_2Mg$ 、 $Et_37O_2Mg$ 、 $Et_38O_2Mg$ 、 $Et_39O_2Mg$ 、 $Et_40O_2Mg$ 、 $Et_41O_2Mg$ 、 $Et_42O_2Mg$ 、 $Et_43O_2Mg$ 、 $Et_44O_2Mg$ 、 $Et_45O_2Mg$ 、 $Et_46O_2Mg$ 、 $Et_47O_2Mg$ 、 $Et_48O_2Mg$ 、 $Et_49O_2Mg$ 、 $Et_50O_2Mg$ 、 $Et_51O_2Mg$ 、 $Et_52O_2Mg$ 、 $Et_53O_2Mg$ 、 $Et_54O_2Mg$ 、 $Et_55O_2Mg$ 、 $Et_56O_2Mg$ 、 $Et_57O_2Mg$ 、 $Et_58O_2Mg$ 、 $Et_59O_2Mg$ 、 $Et_60O_2Mg$ 、 $Et_61O_2Mg$ 、 $Et_62O_2Mg$ 、 $Et_63O_2Mg$ 、 $Et_64O_2Mg$ 、 $Et_65O_2Mg$ 、 $Et_66O_2Mg$ 、 $Et_67O_2Mg$ 、 $Et_68O_2Mg$ 、 $Et_69O_2Mg$ 、 $Et_70O_2Mg$ 、 $Et_71O_2Mg$ 、 $Et_72O_2Mg$ 、 $Et_73O_2Mg$ 、 $Et_74O_2Mg$ 、 $Et_75O_2Mg$ 、 $Et_76O_2Mg$ 、 $Et_77O_2Mg$ 、 $Et_78O_2Mg$ 、 $Et_79O_2Mg$ 、 $Et_80O_2Mg$ 、 $Et_81O_2Mg$ 、 $Et_82O_2Mg$ 、 $Et_83O_2Mg$ 、 $Et_84O_2Mg$ 、 $Et_85O_2Mg$ 、 $Et_86O_2Mg$ 、 $Et_87O_2Mg$ 、 $Et_88O_2Mg$ 、 $Et_89O_2Mg$ 、 $Et_90O_2Mg$ 、 $Et_91O_2Mg$ 、 $Et_92O_2Mg$ 、 $Et_93O_2Mg$ 、 $Et_94O_2Mg$ 、 $Et_95O_2Mg$ 、 $Et_96O_2Mg$ 、 $Et_97O_2Mg$ 、 $Et_98O_2Mg$ 、 $Et_99O_2Mg$ 、 $Et_100O_2Mg$ 、 $Et_101O_2Mg$ 、 $Et_102O_2Mg$ 、 $Et_103O_2Mg$ 、 $Et_104O_2Mg$ 、 $Et_105O_2Mg$ 、 $Et_106O_2Mg$ 、 $Et_107O_2Mg$ 、 $Et_108O_2Mg$ 、 $Et_109O_2Mg$ 、 $Et_110O_2Mg$ 、 $Et_111O_2Mg$ 、 $Et_112O_2Mg$ 、 $Et_113O_2Mg$ 、 $Et_114O_2Mg$ 、 $Et_115O_2Mg$ 、 $Et_116O_2Mg$ 、 $Et_117O_2Mg$ 、 $Et_118O_2Mg$ 、 $Et_119O_2Mg$ 、 $Et_120O_2Mg$ 、 $Et_121O_2Mg$ 、 $Et_122O_2Mg$ 、 $Et_123O_2Mg$ 、 $Et_124O_2Mg$ 、 $Et_125O_2Mg$ 、 $Et_126O_2Mg$ 、 $Et_127O_2Mg$ 、 $Et_128O_2Mg$ 、 $Et_129O_2Mg$ 、 $Et_130O_2Mg$ 、 $Et_131O_2Mg$ 、 $Et_132O_2Mg$ 、 $Et_133O_2Mg$ 、 $Et_134O_2Mg$ 、 $Et_135O_2Mg$ 、 $Et_136O_2Mg$ 、 $Et_137O_2Mg$ 、 $Et_138O_2Mg$ 、 $Et_139O_2Mg$ 、 $Et_140O_2Mg$ 、 $Et_141O_2Mg$ 、 $Et_142O_2Mg$ 、 $Et_143O_2Mg$ 、 $Et_144O_2Mg$ 、 $Et_145O_2Mg$ 、 $Et_146O_2Mg$ 、 $Et_147O_2Mg$ 、 $Et_148O_2Mg$ 、 $Et_149O_2Mg$ 、 $Et_150O_2Mg$ 、 $Et_151O_2Mg$ 、 $Et_152O_2Mg$ 、 $Et_153O_2Mg$ 、 $Et_154O_2Mg$ 、 $Et_155O_2Mg$ 、 $Et_156O_2Mg$ 、 $Et_157O_2Mg$ 、 $Et_158O_2Mg$ 、 $Et_159O_2Mg$ 、 $Et_160O_2Mg$ 、 $Et_161O_2Mg$ 、 $Et_162O_2Mg$ 、 $Et_163O_2Mg$ 、 $Et_164O_2Mg$ 、 $Et_165O_2Mg$ 、 $Et_166O_2Mg$ 、 $Et_167O_2Mg$ 、 $Et_168O_2Mg$ 、 $Et_169O_2Mg$ 、 $Et_170O_2Mg$ 、 $Et_171O_2Mg$ 、 $Et_172O_2Mg$ 、 $Et_173O_2Mg$ 、 $Et_174O_2Mg$ 、 $Et_175O_2Mg$ 、 $Et_176O_2Mg$ 、 $Et_177O_2Mg$ 、 $Et_178O_2Mg$ 、 $Et_179O_2Mg$ 、 $Et_180O_2Mg$ 、 $Et_181O_2Mg$ 、 $Et_182O_2Mg$ 、 $Et_183O_2Mg$ 、 $Et_184O_2Mg$ 、 $Et_185O_2Mg$ 、 $Et_186O_2Mg$ 、 $Et_187O_2Mg$ 、 $Et_188O_2Mg$ 、 $Et_189O_2Mg$ 、 $Et_190O_2Mg$ 、 $Et_191O_2Mg$ 、 $Et_192O_2Mg$ 、 $Et_193O_2Mg$ 、 $Et_194O_2Mg$ 、 $Et_195O_2Mg$ 、 $Et_196O_2Mg$ 、 $Et_197O_2Mg$ 、 $Et_198O_2Mg$ 、 $Et_199O_2Mg$ 、 $Et_200O_2Mg$ 、 $Et_201O_2Mg$ 、 $Et_202O_2Mg$ 、 $Et_203O_2Mg$ 、 $Et_204O_2Mg$ 、 $Et_205O_2Mg$ 、 $Et_206O_2Mg$ 、 $Et_207O_2Mg$ 、 $Et_208O_2Mg$ 、 $Et_209O_2Mg$ 、 $Et_210O_2Mg$ 、 $Et_211O_2Mg$ 、 $Et_212O_2Mg$ 、 $Et_213O_2Mg$ 、 $Et_214O_2Mg$ 、 $Et_215O_2Mg$ 、 $Et_216O_2Mg$ 、 $Et_217O_2Mg$ 、 $Et_218O_2Mg$ 、 $Et_219O_2Mg$ 、 $Et_220O_2Mg$ 、 $Et_221O_2Mg$ 、 $Et_222O_2Mg$ 、 $Et_223O_2Mg$ 、 $Et_224O_2Mg$ 、 $Et_225O_2Mg$ 、 $Et_226O_2Mg$ 、 $Et_227O_2Mg$ 、 $Et_228O_2Mg$ 、 $Et_229O_2Mg$ 、 $Et_230O_2Mg$ 、 $Et_231O_2Mg$ 、 $Et_232O_2Mg$ 、 $Et_233O_2Mg$ 、 $Et_234O_2Mg$ 、 $Et_235O_2Mg$ 、 $Et_236O_2Mg$ 、 $Et_237O_2Mg$ 、 $Et_238O_2Mg$ 、 $Et_239O_2Mg$ 、 $Et_240O_2Mg$ 、 $Et_241O_2Mg$ 、 $Et_242O_2Mg$ 、 $Et_243O_2Mg$ 、 $Et_244O_2Mg$ 、 $Et_245O_2Mg$ 、 $Et_246O_2Mg$ 、 $Et_247O_2Mg$ 、 $Et_248O_2Mg$ 、 $Et_249O_2Mg$ 、 $Et_250O_2Mg$ 、 $Et_251O_2Mg$ 、 $Et_252O_2Mg$ 、 $Et_253O_2Mg$ 、 $Et_254O_2Mg$ 、 $Et_255O_2Mg$ 、 $Et_256O_2Mg$ 、 $Et_257O_2Mg$ 、 $Et_258O_2Mg$ 、 $Et_259O_2Mg$ 、 $Et_260O_2Mg$ 、 $Et_261O_2Mg$ 、 $Et_262O_2Mg$ 、 $Et_263O_2Mg$ 、 $Et_264O_2Mg$ 、 $Et_265O_2Mg$ 、 $Et_266O_2Mg$ 、 $Et_267O_2Mg$ 、 $Et_268O_2Mg$ 、 $Et_269O_2Mg$ 、 $Et_270O_2Mg$ 、 $Et_271O_2Mg$ 、 $Et_272O_2Mg$ 、 $Et_273O_2Mg$ 、 $Et_274O_2Mg$ 、 $Et_275O_2Mg$ 、 $Et_276O_2Mg$ 、 $Et_277O_2Mg$ 、 $Et_278O_2Mg$ 、 $Et_279O_2Mg$ 、 $Et_280O_2Mg$ 、 $Et_281O_2Mg$ 、 $Et_282O_2Mg$ 、 $Et_283O_2Mg$ 、 $Et_284O_2Mg$ 、 $Et_285O_2Mg$ 、 $Et_286O_2Mg$ 、 $Et_287O_2Mg$ 、 $Et_288O_2Mg$ 、 $Et_289O_2Mg$ 、 $Et_290O_2Mg$ 、 $Et_291O_2Mg$ 、 $Et_292O_2Mg$ 、 $Et_293O_2Mg$ 、 $Et_294O_2Mg$ 、 $Et_295O_2Mg$ 、 $Et_296O_2Mg$ 、 $Et_297O_2Mg$ 、 $Et_298O_2Mg$ 、 $Et_299O_2Mg$ 、 $Et_300O_2Mg$ 、 $Et_301O_2Mg$ 、 $Et_302O_2Mg$ 、 $Et_303O_2Mg$ 、 $Et_304O_2Mg$ 、 $Et_305O_2Mg$ 、 $Et_306O_2Mg$ 、 $Et_307O_2Mg$ 、 $Et_308O_2Mg$ 、 $Et_309O_2Mg$ 、 $Et_310O_2Mg$ 、 $Et_311O_2Mg$ 、 $Et_312O_2Mg$ 、 $Et_313O_2Mg$ 、 $Et_314O_2Mg$ 、 $Et_315O_2Mg$ 、 $Et_316O_2Mg$ 、 $Et_317O_2Mg$ 、 $Et_318O_2Mg$ 、 $Et_319O_2Mg$ 、 $Et_320O_2Mg$ 、 $Et_321O_2Mg$ 、 $Et_322O_2Mg$ 、 $Et_323O_2Mg$ 、 $Et_324O_2Mg$ 、 $Et_325O_2Mg$ 、 $Et_326O_2Mg$ 、 $Et_327O_2Mg$ 、 $Et_328O_2Mg$ 、 $Et_329O_2Mg$ 、 $Et_330O_2Mg$ 、 $Et_331O_2Mg$ 、 $Et_332O_2Mg$ 、 $Et_333O_2Mg$ 、 $Et_334O_2Mg$ 、 $Et_335O_2Mg$ 、 $Et_336O_2Mg$ 、 $Et_337O_2Mg$ 、 $Et_338O_2Mg$ 、 $Et_339O_2Mg$ 、 $Et_340O_2Mg$ 、 $Et_341O_2Mg$ 、 $Et_342O_2Mg$ 、 $Et_343O_2Mg$ 、 $Et_344O_2Mg$ 、 $Et_345O_2Mg$ 、 $Et_346O_2Mg$ 、 $Et_347O_2Mg$ 、 $Et_348O_2Mg$ 、 $Et_349O_2Mg$ 、 $Et_350O_2Mg$ 、 $Et_351O_2Mg$ 、 $Et_352O_2Mg$ 、 $Et_353O_2Mg$ 、 $Et_354O_2Mg$ 、 $Et_355O_2Mg$ 、 $Et_356O_2Mg$ 、 $Et_357O_2Mg$ 、 $Et_358O_2Mg$ 、 $Et_359O_2Mg$ 、 $Et_360O_2Mg$ 、 $Et_361O_2Mg$ 、 $Et_362O_2Mg$ 、 $Et_363O_2Mg$ 、 $Et_364O_2Mg$ 、 $Et_365O_2Mg$ 、 $Et_366O_2Mg$ 、 $Et_367O_2Mg$ 、 $Et_368O_2Mg$ 、 $Et_369O_2Mg$ 、 $Et_370O_2Mg$ 、 $Et_371O_2Mg$ 、 $Et_372O_2Mg$ 、 $Et_373O_2Mg$ 、 $Et_374O_2Mg$ 、 $Et_375O_2Mg$ 、 $Et_376O_2Mg$ 、 $Et_377O_2Mg$ 、 $Et_378O_2Mg$ 、 $Et_379O_2Mg$ 、 $Et_380O_2Mg$ 、 $Et_381O_2Mg$ 、 $Et_382O_2Mg$ 、 $Et_383O_2Mg$ 、 $Et_384O_2Mg$ 、 $Et_385O_2Mg$ 、 $Et_386O_2Mg$ 、 $Et_387O_2Mg$ 、 $Et_388O_2Mg$ 、 $Et_389O_2Mg$ 、 $Et_390O_2Mg$ 、 $Et_391O_2Mg$ 、 $Et_392O_2Mg$ 、 $Et_393O_2Mg$ 、 $Et_394O_2Mg$ 、 $Et_395O_2Mg$ 、 $Et_396O_2Mg$ 、 $Et_397O_2Mg$ 、 $Et_398O_2Mg$ 、 $Et_399O_2Mg$ 、 $Et_400O_2Mg$ 、 $Et_401O_2Mg$ 、 $Et_402O_2Mg$ 、 $Et_403O_2Mg$ 、 $Et_404O_2Mg$ 、 $Et_405O_2Mg$ 、 $Et_406O_2Mg$ 、 $Et_407O_2Mg$ 、 $Et_408O_2Mg$ 、 $Et_409O_2Mg$ 、 $Et_410O_2Mg$ 、 $Et_411O_2Mg$ 、 $Et_412O_2Mg$ 、 $Et_413O_2Mg$ 、 $Et_414O_2Mg$ 、 $Et_415O_2Mg$ 、 $Et_416O_2Mg$ 、 $Et_417O_2Mg$ 、 $Et_418O_2Mg$ 、 $Et_419O_2Mg$ 、 $Et_420O_2Mg$ 、 $Et_421O_2Mg$ 、 $Et_422O_2Mg$ 、 $Et_423O_2Mg$ 、 $Et_424O_2Mg$ 、 $Et_425O_2Mg$ 、 $Et_426O_2Mg$ 、 $Et_427O_2Mg$ 、 $Et_428O_2Mg$ 、 $Et_429O_2Mg$ 、 $Et_430O_2Mg$ 、 $Et_431O_2Mg$ 、 $Et_432O_2Mg$ 、 $Et_433O_2Mg$ 、 $Et_434O_2Mg$ 、 $Et_435O_2Mg$ 、 $Et_436O_2Mg$ 、 $Et_437O_2Mg$ 、 $Et_438O_2Mg$ 、 $Et_439O_2Mg$ 、 $Et_440O_2Mg$ 、 $Et_441O_2Mg$ 、 $Et_442O_2Mg$ 、 $Et_443O_2Mg$ 、 $Et_444O_2Mg$ 、 $Et_445O_2Mg$ 、 $Et_446O_2Mg$ 、 $Et_447O_2Mg$ 、 $Et_448O_2Mg$ 、 $Et_449O_2Mg$ 、 $Et_450O_2Mg$ 、 $Et_451O_2Mg$ 、 $Et_452O_2Mg$ 、 $Et_453O_2Mg$ 、 $Et_454O_2Mg$ 、 $Et_455O_2Mg$ 、 $Et_456O_2Mg$ 、 $Et_457O_2Mg$ 、 $Et_458O_2Mg$ 、 $Et_459O_2Mg$ 、 $Et_460O_2Mg$ 、 $Et_461O_2Mg$ 、 $Et_462O_2Mg$ 、 $Et_463O_2Mg$ 、 $Et_464O_2Mg$ 、 $Et_465O_2Mg$ 、 $Et_466O_2Mg$ 、 $Et_467O_2Mg$ 、 $Et_468O_2Mg$ 、 $Et_469O_2Mg$ 、 $Et_470O_2Mg$ 、 $Et_471O_2Mg$ 、 $Et_472O_2Mg$ 、 $Et_473O_2Mg$ 、 $Et_474O_2Mg$ 、 $Et_475O_2Mg$ 、 $Et_476O_2Mg$ 、 $Et_477O_2Mg$ 、 $Et_478O_2Mg$ 、 $Et_479O_2Mg$ 、 $Et_480O_2Mg$ 、 $Et_481O_2Mg$ 、 $Et_482O_2Mg$ 、 $Et_483O_2Mg$ 、 $Et_484O_2Mg$ 、 $Et_485O_2Mg$ 、 $Et_486O_2Mg$ 、 $Et_487O_2Mg$ 、 $Et_488O_2Mg$ 、 $Et_489O_2Mg$ 、 $Et_490O_2Mg$ 、 $Et_491O_2Mg$ 、 $Et_492O_2Mg$ 、 $Et_493O_2Mg$ 、 $Et_494O_2Mg$ 、 $Et_495O_2Mg$ 、 $Et_496O_2Mg$ 、 $Et_497O_2Mg$ 、 $Et_498O_2Mg$ 、 $Et_499O_2Mg$ 、 $Et_500O_2Mg$ 、 $Et_501O_2Mg$ 、 $Et_502O_2Mg$ 、 $Et_503O_2Mg$ 、 $Et_504O_2Mg$ 、 $Et_505O_2Mg$ 、 $Et_506O_2Mg$ 、 $Et_507O_2Mg$ 、 $Et_508O_2Mg$ 、 $Et_509O_2Mg$ 、 $Et_510O_2Mg$ 、 $Et_511O_2Mg$ 、 $Et_512O_2Mg$ 、 $Et_513O_2Mg$ 、 $Et_514O_2Mg$ 、 $Et_515O_2Mg$ 、 $Et_516O_2Mg$ 、 $Et_517O_2Mg$ 、 $Et_518O_2Mg$ 、 $Et_519O_2Mg$ 、 $Et_520O_2Mg$ 、 $Et_521O_2Mg$ 、 $Et_522O_2Mg$ 、 $Et_523O_2Mg$ 、 $Et_524O_2Mg$ 、 $Et_525O_2Mg$ 、 $Et_526O_2Mg$ 、 $Et_527O_2Mg$ 、 $Et_528O_2Mg$ 、 $Et_529O_2Mg$ 、 $Et_530O_2Mg$ 、 $Et_531O_2Mg$ 、 $Et_532O_2Mg$ 、 $Et_533O_2Mg$ 、 $Et_534O_2Mg$ 、 $Et_535O_2Mg$ 、 $Et_536O_2Mg$ 、 $Et_537O_2Mg$ 、 $Et_538O_2Mg$ 、 $Et_539O_2Mg$ 、 $Et_540O_2Mg$ 、 $Et_541O_2Mg$ 、 $Et_542O_2Mg$ 、 $Et_543O_2Mg$ 、 $Et_544O_2Mg$ 、 $Et_545O_2Mg$ 、 $Et_546O_2Mg$ 、 $Et_547O_2Mg$ 、 $Et_548O_2Mg$ 、 $Et_549O_2Mg$ 、 $Et_550O_2Mg$ 、 $Et_551O_2Mg$ 、 $Et_552O_2Mg$ 、 $Et_553O_2Mg$ 、 $Et_554O_2Mg$ 、 $Et_555O_2Mg$ 、 $Et_556O_2Mg$ 、 $Et_557O_2Mg$ 、 $Et_558O_2Mg$ 、 $Et_559O_2Mg$ 、 $Et_560O_2Mg$ 、 $Et_561O_2Mg$ 、 $Et_562O_2Mg$ 、 $Et_563O_2Mg$ 、 $Et_564O_2Mg$ 、 $Et_565O_2Mg$ 、 $Et_566O_2Mg$ 、 $Et_567O_2Mg$ 、 $Et_568O_2Mg$ 、 $Et_569O_2Mg$ 、 $Et_570O_2Mg$ 、 $Et_571O_2Mg$ 、 $Et_572O_2Mg$ 、 $Et_573O_2Mg$ 、 $Et_574O_2Mg$ 、 $Et_575O_2Mg$ 、 $Et_576O_2Mg$ 、 $Et_577O_2Mg$ 、 $Et_578O_2Mg$ 、 $Et_579O_2Mg$ 、 $Et_580O_2Mg$ 、 $Et_581O_2Mg$ 、 $Et_582O_2Mg$ 、 $Et_583O_2Mg$ 、 $Et_584O_2Mg$ 、 $Et_585O_2Mg$ 、 $Et_586O_2Mg$ 、 $Et_587O_2Mg</$

リブチルアミン、トリベンジルアミンなどのアミン類；ピロール、メチルピロール、ジメチルピロールなどのピロール類；ピロリン；ピロリジン；インドール；ピリジン、メチルピリジン、エチルピリジン、プロピルピリジン、ジメチルピリジン、エチルメチルピリジン、トリメチルピリジン、フェニルピリジン、ベンジルピリジン、塩化ピリジンなどのピリジン類；ピペリジン類、キノリン類、イソキノリン類などの含窒素環状化合物；テトラヒドロフラン、1,4-シネオール、1,8-シネオール、ピノールフラン、メチルフラン、ジメチルフラン、ジフェニルフラン、ベンゾフラン、クマラン、フタラン、テトラヒドロビラン、ビラン、ジテドロビランなどの環状含酸素化合物；メタノール、エタノール、プロパノール、ベンタノール、ヘキサノール、オクタノール、2-エチルヘキサノール、ドデカノール、オクタデシルアルコール、オレイルアルコール、ベンジルアルコール、フェニルエチルアルコール、クミルアルコール、イソプロピルアルコール、イソプロピルベンジルアルコールなどの炭素数1～18のアルコール類；フェノール、クレゾール、キシレノール、エチルフェノール、プロピルフェノール、ノニルフェノール、クミルフェノール、ナフトールなどの低級アルキル基を有してもよい炭素数6～20のフェノール類；アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、アセトフェノン、ベンゾフェノン、アセチルアセトン、ベンゾキノンなどの炭素数3～15のケトン類；アセトアルデヒド、プロピオンアルデヒド、オクチルアルデヒド、ベンズアルデヒド、トルアルデヒド、ナフトアルデヒドなどの炭素数2～15のアルデヒド類；辛酸メチル、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸ビニル、酢酸プロピル、酢酸オクチル、酢酸シクロヘキシル、プロピオン酸エチル、酪酸メチル、吉草酸エチル、クロル酢酸メチル、ジクロル酢酸エチル、メタクリル酸メチル、クロトン酸エチル、シクロヘキサンカルボン酸エチル、安息香酸メチル、安息香酸エチル、安息香酸プロピル、安息香酸ブチル、安息香酸オクチル、安息香酸シクロヘキシル、安息香酸フェニル、安息香酸ベンジル、トルイ酸メチル、トルイ酸エチル、トルイ酸アミル、エチル安息香酸エチル、アニス酸メチル、マレイン酸 $\alpha$ -ブチル、メチルマロン酸ジイソブチル、シクロヘキセンカルボン酸ジ $\alpha$ -ヘキシル、ナジック酸ジエチル、テトラヒドロタル酸ジイソブチル、タル酸ジ $\alpha$ -ブチル、タル酸ジ2-エチルヘキシル、 $\gamma$ -ブチロラクトン、 $\delta$ -バレロラクトン、クマリン、フタリド、炭酸エチルなどの炭素数2～30の有機酸エステル；アセチルクロリド、ベンゾイルクロリド、トルイ酸クロリド、アニス酸クロリドなどの炭素数2～15の酸 $\alpha$ -ブライド類；メチルエーテル、エチルエーテル、イソプロピルエーテル、ブチルエーテル、アミルエーテル、アニソール、ジフェニルエーテルエポキシ- $\rho$ -メンタンなどの炭素数2～25の

0のエーテル類；2-イソベンチル-2-イソプロピル-1,3-ジメトキシプロパン、2,2-イソブチル-1,3-ジメトキシプロパン、2,2-イソプロピル-1,3-ジメトキシプロパン、2-シクロヘキシルメチル-2-イソプロピル-1,3-ジメトキシプロパン、2,2-イソベンチル-1,3-ジメトキシプロパン、2-イソブチル-2-イソプロピル-1,3-ジメトキシプロパン、2-シクロヘキシル-2-イソプロピル-1,3-ジメトキシプロパン、2-シクロヘキシル-2-イソプロピル-1,3-ジメトキシプロパン、2,2-ジシクロベンチル-1,3-ジメトキシプロパン、1,2-ビス-メトキシメチル-ビシクロ-[2,2,1]-ヘプタン、ジフェニルジメトキシシラン、イソプロピル-1-ブチルジメトキシシラン、2,2-ジイソブチル-1,3-ジメトキシシクロヘキサン、2-イソベンチル-2-イソプロピル-1,3-ジメトキシシクロヘキサンなどのジエーテル類；酢酸アミド、安息香酸アミド、トルイ酸アミドなどの酸アミド類；アセトニトリル、ベンゾニトリル、トルニトリルなどのニトリル類；無水酢酸、無水フタル酸、無水安息香酸などの酸無水物などが用いられる。

【0065】また電子供与体として、後述するような一般式(iii)で示されるケイ素化合物を用いることができる。また上記のようなチタン化合物、マグネシウム化合物および電子供与体を接触させる際に、下記のような担体化合物を用い、担体担持型の固体状チタン触媒成分

(a)を調製することもできる。

【0066】このような担体化合物としては、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{SiO}_2$ 、 $\text{B}_2\text{O}_3$ 、 $\text{MgO}$ 、 $\text{CaO}$ 、 $\text{TiO}_2$ 、 $\text{ZnO}$ 、 $\text{ZnO}_2$ 、 $\text{SnO}_2$ 、 $\text{BaO}$ 、 $\text{ThO}$ およびスチレン-ジビニルベンゼン共重合体などの樹脂などを挙げることができる。これら担体化合物の中でも、好ましくは $\text{SiO}_2$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{MgO}$ 、 $\text{ZnO}$ 、 $\text{ZnO}_2$ などを挙げることができる。

【0067】なお、上記の成分は、たとえばケイ素、リン、アルミニウムなどの他の反応試剤の存在下に接触させてもよい。固体状チタン触媒成分(a)の製造方法は、上記したようなチタン化合物、マグネシウム化合物および電子供与体を接触させることなどにより製造することができ、公知の方法を含むあらゆる方法を採用することができる。

【0068】これら固体状チタン触媒成分(a)の具体的な製造方法を数例挙げて以下に簡単に述べる。

(1) マグネシウム化合物、電子供与体および炭化水素溶媒からなる溶液を、有機金属化合物と接触反応させて固体を析出させた後、または析出させながらチタン化合物と接触反応させる方法。

【0069】(2) マグネシウム化合物と電子供与体からなる錯体を有機金属化合物と接触、反応させた後、チタン化合物を接触反応させる方法。

(3) 無機担体と有機マグネシウム化合物との接触物に、チタン化合物および好ましくは電子供与体を接触反応さ

せる方法。この際、あらかじめ該接触物をハロゲン含有化合物および／または有機金属化合物と接触反応させてもよい。

【0070】(4) マグネシウム化合物、電子供与体、場合によっては更に炭化水素溶媒を含む溶液と無機または有機担体との混合物から、マグネシウム化合物の担持された無機または有機担体を得、次いでチタン化合物を接触させる方法。

【0071】(5) マグネシウム化合物、チタン化合物、電子供与体、場合によっては更に炭化水素溶媒を含む溶液と無機または有機担体との接触により、マグネシウム、チタンの担持された固体状チタン触媒成分を得る方法。

【0072】(6) 液状状態の有機マグネシウム化合物をハロゲン含有チタン化合物と接触反応させる方法。このとき電子供与体を少なくとも1回は用いる。

(7) 液状状態の有機マグネシウム化合物をハロゲン含有化合物と接触反応後、チタン化合物を接触させる方法。このとき電子供与体を少なくとも1回は用いる。

【0073】(8) アルコキシ基含有マグネシウム化合物をハロゲン含有チタン化合物と接触反応する方法。このとき電子供与体を少なくとも1回は用いる。

(9) アルコキシ基含有マグネシウム化合物および電子供与体からなる錯体をチタン化合物と接触反応する方法。

【0074】(10) アルコキシ基含有マグネシウム化合物および電子供与体からなる錯体を有機金属化合物と接触後チタン化合物と接触反応させる方法。

(11) マグネシウム化合物と、電子供与体と、チタン化合物とを任意の順序で接触、反応させる方法。この反応は、各成分を電子供与体および／または有機金属化合物やハロゲン含有ケイ素化合物などの反応助剤で予備処理してもよい。なお、この方法においては、上記電子供与体を少なくとも一回は用いることが好ましい。

【0075】(12) 還元能を有しない液状のマグネシウム化合物と液状チタン化合物とを、好ましくは電子供与体の存在下で反応させて固体状のマグネシウム・チタン複合体を析出させる方法。

【0076】(13) (12)で得られた反応生成物に、チタン化合物をさらに反応させる方法。

(14) (11)あるいは(12)で得られる反応生成物に、電子供与体およびチタン化合物をさらに反応させる方法。

【0077】(15) マグネシウム化合物と好ましくは電子供与体と、チタン化合物とを粉碎して得られた固体状物を、ハロゲン、ハロゲン化合物および芳香族炭化水素のいずれかで処理する方法。なお、この方法においては、マグネシウム化合物のみを、あるいはマグネシウム化合物と電子供与体からなる錯化合物を、あるいはマグネシウム化合物とチタン化合物を粉碎する工程を含んでもよい。また、粉碎後に反応助剤で予備処理し、次いでハロゲンなどで処理してもよい。反応助剤としては、有機

金属化合物あるいはハロゲン含有ケイ素化合物などが挙げられる。

【0078】(16) マグネシウム化合物を粉碎した後、チタン化合物と接触・反応させる方法。この際、粉碎時および／または接触・反応時に電子供与体や、反応助剤を用いることが好ましい。

【0079】(17) 上記(11)～(16)で得られる化合物をハロゲンまたはハロゲン化合物または芳香族炭化水素で処理する方法。

10 (18) 金属酸化物、有機マグネシウムおよびハロゲン含有化合物との接触反応物を、好ましくは電子供与体およびチタン化合物と接触させる方法。

【0080】(19) 有機酸のマグネシウム塩、アルコキシマグネシウム、アリーロキシマグネシウムなどのマグネシウム化合物を、チタン化合物および／またはハロゲン含有炭化水素および好ましくは電子供与体と反応させる方法。

【0081】(20) マグネシウム化合物とアルコキシチタンとを少なくとも含む炭化水素溶液と、チタン化合物およ／または電子供与体とを接触させる方法。この際ハロゲン含有ケイ素化合物などのハロゲン含有化合物を共存させることが好ましい。

20 【0082】(21) 還元能を有しない液状状態のマグネシウム化合物と有機金属化合物とを反応させて固体状のマグネシウム・金属(アルミニウム)複合体を析出させ、次いで、電子供与体およびチタン化合物を反応させる方法。

30 【0083】 固体状チタン触媒成分(a)を調製する際に用いられる上記各成分の使用量は、調製方法によって異なり一概に規定できないが、たとえばマグネシウム化合物1モル当たり、電子供与体は0.01～10モル、好ましくは0.1～5モルの量で用いられ、チタン化合物は0.01～1000モル、好ましくは0.1～200モルの量で用いられる。

40 【0084】 このようにして得られる固体状チタン触媒成分(a)は、マグネシウム、チタン、ハロゲンおよび電子供与体を必須成分として含有している。この固体状チタン触媒成分(a)において、ハロゲン/チタン(原子比)は約2～200、好ましくは約4～100の範囲にあり、前記電子供与体/チタン(モル比)は約0.01～100、好ましくは約0.02～10の範囲にあり、マグネシウム/チタン(原子比)は約1～100、好ましくは約2～50の範囲にあることが望ましい。

【0085】 このような固体状チタン触媒成分(a)(触媒成分[Ia])は、該固体状チタン触媒成分(a)と下記有機金属触媒成分(b)との存在下、オレフィンの予備重合を行うことにより得られる[Ib]予備重合触媒成分として重合に用いることが望ましい。

50 【0086】 [Ib] 予備重合触媒成分の調製に用いられる有機金属触媒成分(b)としては、周期律表第I族

～第III族金属の有機金属化合物が用いられ、具体的には、下記のような化合物が用いられる。

【0087】(b-1) 一般式  $R^1_A 1 (OR^2)_m H_n X_q$   
(式中、 $R^1$  および  $R^2$  は炭素原子を通常1～15個、好ましくは1～4個含む炭化水素基であり、これらは互いに同一でも異なってもよい。 $X$  はハロゲン原子を表し、 $0 < m \leq 3$ 、 $n$  は  $0 \leq n \leq 3$ 、 $p$  は  $0 \leq p \leq 3$ 、 $q$  は  $0 \leq q \leq 3$  の数であり、かつ  $m + n + p + q = 3$  である。) で表される有機アルミニウム化合物。

【0088】(b-2) 一般式  $M^1 A 1 R^1$

(式中、 $M^1$  は  $Li$ 、 $Na$ 、 $K$  であり、 $R^1$  は前記と同じである。) で表される第I族金属とアルミニウムとの錯アルキル化物。

【0089】(b-3) 一般式  $R^1 R^2 M^2$

(式中、 $R^1$  および  $R^2$  は上記と同様であり、 $M^2$  は  $Mg$ 、 $Zn$  または  $Cd$  である。) で表される第II族または第III族のジアルキル化合物。

【0090】前記の(b-1) に属する有機アルミニウム化合物としては、次のような化合物を例示できる。

一般式  $R^1_A 1 (OR^2)_m$

(式中、 $R^1$  および  $R^2$  は前記と同様であり、 $m$  は好ましくは  $1.5 \leq m \leq 3$  の数である。) で表される化合物。

一般式  $R^1_A 1 X_q$

(式中、 $R^1$  は前記と同様であり、 $X$  はハロゲンであり、 $m$  は好ましくは  $0 < m \leq 3$  である。) で表される化合物。

一般式  $R^1_A 1 H_q$

(式中、 $R^1$  は前記と同様であり、 $m$  は好ましくは  $2 \leq m \leq 3$  である。) で表される化合物。

一般式  $R^1_A 1 (OR^2)_m X_q$

(式中、 $R^1$  および  $R^2$  は前記と同様であり、 $X$  はハロゲン、 $0 < m \leq 3$ 、 $0 \leq n \leq 3$ 、 $0 \leq q \leq 3$  であり、かつ  $m + n + q = 3$  である。) で表される化合物などを挙げることができる。

【0091】(b-1) に属するアルミニウム化合物としては、より具体的には、トリエチアルミニウム、トリブチルアルミニウムなどのトリアルキルアルミニウム；トリイソブチルアルミニウムなどのトリアルケニルアルミニウム；ジエチアルミニウムエトキシド、ジブチルアルミニウムブトキシドなどのジアルキルアルミニウムアルコキシド；エチアルミニウムセスキエトキシド、ブチルアルミニウムセスキブトキシドなどのアルキルアルミニウムセスキアルコキシド； $R^1_A 1 (OR^2)_m$  などで表される平均組成を有する部分的にアルコキシ化されたアルキルアルミニウム；ジエチアルミニウムクロリド、ジブチルアルミニウムクロリド、ジエチアルミニウムプロミドなどのジアルキルアルミニウムハライド；エチアルミニウムセスキクロリド、ブチルアルミニウムセスキクロリド、エチアルミニウムセスキ

プロミドなどのアルキルアルミニウムセスキハライド；エチアルミニウムジクロリド、プロピルアルミニウムジクロリド、ブチルアルミニウムジプロミドなどのアルキルアルミニウムジハライドなどの部分的にハロゲン化されたアルキルアルミニウム；ジエチアルミニウムヒドリド、ジブチルアルミニウムヒドリドなどのジアルキルアルミニウムヒドリド；エチアルミニウムジヒドリド、プロピルアルミニウムジヒドリドなどのアルキルアルミニウムジヒドリドなどその他の部分的に水素化されたアルキルアルミニウム；エチアルミニウムエトキシクロリド、ブチルアルミニウムブトキシクロリド、エチアルミニウムエトキシプロミドなどの部分的にアルコキシ化およびハロゲン化されたアルキルアルミニウムを挙げることができる。

【0092】また(b-1) に類似する化合物としては、酸素原子や窒素原子を介して2以上のアルミニウムが結合した有機アルミニウム化合物を挙げることができる。このような化合物としては、たとえば、 $(C_2H_5)_2A 1 O A 1 (C_2H_5)_2$ 、 $(C_2H_5)_2A 1 O A 1 (C_2H_5)_2$ 、 $(C_2H_5)_2A 1 N (C_2H_5)_2A 1 (C_2H_5)_2$ などの他に、メチルアルミノオキサンなどのアルミノオキサン類を挙げることができる。

【0093】前記(b-2) に属する化合物としては、 $Li A 1 (C_2H_5)_4$ 、 $Li A 1 (C_2H_5)_4$ などを挙げることができる。

【0094】これらの中では有機アルミニウム化合物が好ましく用いられる。【1b】予備重合触媒成分の調製に用いられるオレフィンとしては、上記式(1) または(11) で表される化合物が好ましく用いられ、具体的には3-メチル-1-ブテン、3-メチル-1-ベンテン、3-エチル-1-ベンテン、4-メチル-1-ベンテン、4-メチル-1-ヘキセン、4,4-ジメチル-1-ヘキセン、4,4-ジメチル-1-ベンテン、4-エチル-1-ヘキセン、3-エチル-1-ヘキセン、アリルナフタレン、アリルノルボルナン、スチレン、ジメチルスチレン類、ビニルナフタレン類、アリルトルエン類、アリルベンゼン、ビニルシクロヘキサン、ビニルシクロベンタン、ビニルシクロヘプタン、アリルトリアルキルシラン類などの分岐構造を有するオレフィンが挙げられる。これらの中では3-メチル-1-ブテン、3-メチル-1-ベンテン、3-エチル-1-ヘキセン、ビニルシクロヘキサン、アリルトリメチルシラン、ジメチルスチレンなどが好ましく、3-メチル-1-ブテン、ビニルシクロヘキサン、アリルトリメチルシランがより好ましく、3-メチル-1-ブテンが特に好ましい。

【0095】これらの他、エチレン、プロピレン、1-ブテン、1-オクテン、1-ヘキサデセン、1-エイコセンなどの直鎖状のオレフィンを併用することができる。予備重合では、プロピレンの本重合における系内の触媒濃度よりもかなり高濃度で触媒を用いることができる。

【0096】予備重合における固体状チタン触媒成分

(a) の濃度は、後述する不活性炭化水素媒体 1 リットル当り、チタン原子換算で、通常約 0.01~200 ミリモル、好ましくは約 0.05~100 ミリモルの範囲にあることが望ましい。

【0097】有機金属触媒成分 (b) の量は、固体状チタン触媒成分 (a) 1 g 当り 0.1~1000 g、好ましくは 0.3~500 g の重合体が生成するような量であればよく、固体状チタン触媒成分 (a) 中のチタン原子 1 モル当り、通常約 0.1~100 ミリモル、好ましくは約 0.5~50 ミリモルの範囲とすることが望ましい。

【0098】また予備重合を行う際には、固体状チタン触媒成分 (a)、有機金属触媒成分 (b) の他に電子供与体 (e) を用いてもよい。この電子供与体 (e) として、具体的には、先に固体状チタン触媒成分 (a) を調製する際に用いた電子供与体、後述する式 (III) で示されるケイ素化合物 (c) および複数の原子を介して存在する 2 個以上のエーテル結合を有する化合物 (d)、さらには下記式 (c-i) で表される有機ケイ素化合物を挙げることができる。

【0099】 $R_nSi(OR')_{4-n} \dots (c-i)$   
(式中、R および R' は炭化水素基であり、0 < n < 4 である)

なお、この式 (c-i) で示される有機ケイ素化合物としては、後述する式 (III) で示されるケイ素化合物 (c) は含まれない。

【0100】このような一般式 (c-i) で示される有機ケイ素化合物としては、具体的には、トリメチルメトキシシラン、トリメチルエトキシシラン、ジメチルジメトキシシラン、ジメチルジエトキシシラン、ジイソプロピルジメトキシシラン、ジフェニルジメトキシシラン、フェニルメチルジメトキシシラン、ジフェニルジエトキシシラン、ビス $\alpha$ -トリルジメトキシシラン、ビス $\beta$ -トリルジメトキシシラン、ビス $p$ -トリルジメトキシシラン、ビス $p$ -トリルジエトキシシラン、ビスエチルフェニルジメトキシシラン、エチルトリメトキシシラン、エチルトリエトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、メチルトリメトキシシラン、 $\eta$ -プロピルトリエトキシシラン、デシルトリメトキシシラン、デシルトリエトキシシラン、フェニルトリメトキシシラン、 $\alpha$ -クロルプロピルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、エチルトリエトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、 $\eta$ -ブチルトリエトキシシラン、フェニルトリエトキシシラン、 $\alpha$ -アミノプロピルトリエトキシシラン、クロルトリエトキシシラン、エチルトリイソプロポキシシラン、ビニルトリブトキシシラン、ケイ酸エチル、ケイ酸ブチル、トリメチルフェノキシシラン、メチルトリアリロキシ(a-*hydroxy*)シラン、ビニルトリス(β-メトキシエトキシシラン)、ビニルトリアセトキシシラン、ジメチルテトラエトキシジシロキサンなどが挙げられる。

【0101】これらの電子供与体 (e) は、単独あるいは 2 種以上併用して用いることができる。この電子供与体 (e) は、固体状チタン触媒成分 (a) 中のチタン原子 1 モル当り 0.1~50 モル、好ましくは 0.5~30 モル、さらに好ましくは 1~10 モルの量で用いられる。

【0102】予備重合は、不活性炭化水素媒体に上記式 (I) または (II) で表されるオレフィンおよび上記触媒成分を加え、温かな条件下で行うことが好ましい。この際用いられる不活性炭化水素媒体としては、具体的には、プロパン、ブタン、ベンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、デカン、ドデカン、灯油などの脂肪族炭化水素；シクロヘキサン、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサンなどの脂環族炭化水素；ベンゼン、トルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素；エチレンクロリド、クロルベンゼンなどのハロゲン化炭化水素、あるいはこれらの接触物などを挙げることができる。これらの不活性炭化水素媒体のうちでは、特に脂肪族炭化水素を用いることが好ましい。

【0103】予備重合の際の反応温度は、生成する予備重合体は実質的に不活性炭化水素媒体中に溶解しないような温度であればよく、通常約 -20~+100°C、好ましくは約 -20~+80°C、さらに好ましくは 0~+40°C の範囲にあることが望ましい。なお、予備重合においては、水素のような分子量調節剤を用いることもできる。

【0104】予備重合は、上記のような固体状チタン触媒成分 (a) 1 g 当り約 0.1~1000 g、好ましくは約 0.3~500 g の重合体が生成するように行うことが望ましい。予備重合量をあまり多くすると、本重合における (共) 重合体の生成効率が低下することがあり、得られる (共) 重合体からフィルムなどを成形した場合に、フィッシュアイが発生し易くなることがある。

【0105】このような予備重合は回分式や連続式で行うことができる。本発明に係るプロピレン重合体の製造に用いられるオレフィン重合触媒は、上記 [I a] 固体状チタン触媒成分または [I b] 予備重合触媒成分と、  
[II] 有機金属触媒成分と、  
[III] ケイ素化合物 (c) または複数の原子を介して存在する 2 個以上のエーテル結合を有する化合物 (d) とから形成されている。

【0106】[II] 有機金属触媒成分としては、前述した [I b] 予備重合触媒成分の調製に用いた (b) 有機金属触媒成分と同様のものを使用することができる。

[III] ケイ素化合物 (c) は、下記式 (III) で示される化合物である。

【0107】 $R^a-Si-(OR^b)_{4-n} \dots (III)$   
(式中、n は 1、2 または 3 であり、n が 1 のとき、R<sup>a</sup> は 2 級または 3 級の炭化水素基であり、n が 2 または

31

3のとき、R<sup>4</sup> の少なくとも1つは2級または3級の炭化水素基であり、R<sup>4</sup> は同一であっても異なっていてもよく、R<sup>4</sup> は炭素数1～4の炭化水素基であって、4-nが2または3であるとき、R<sup>4</sup> は同一であっても異なっていてもよい。)

この式 (iii) で示されるケイ素化合物 (c) において、2級または3級の炭化水素基としては、シクロペンチル基、シクロペンテニル基、シクロペンタジエニル基、置換基を有するこれらの基あるいはS 1に隣接する炭素が2級または3級である炭化水素基が挙げられる。より具体的に、置換シクロペンチル基としては、2-メチルシクロペンチル基、3-メチルシクロペンチル基、2-エチルシクロペンチル基、2- $\alpha$ -ブチルシクロペンチル基、2,3-ジメチルシクロペンチル基、2,4-ジメチルシクロベンチル基、2,5-ジメチルシクロベンチル基、2,3-ジエチルシクロベンチル基、2,3,4-トリメチルシクロベンチル基、2,3,5-トリメチルシクロベンチル基、2,3,4-トリエチルシクロベンチル基、テトラメチルシクロベンチル基、テトラエチルシクロベンチル基などのアルキル基を有するシクロベンチル基を例示することができる。

【0108】置換シクロペンテニル基としては、2-メチルシクロペンテニル基、3-メチルシクロペンテニル基、2-エチルシクロペンテニル基、2-*n*-ブチルシクロペンテニル基、2,3-ジメチルシクロペンテニル基、2,4-ジメチルシクロペンテニル基、2,5-ジメチルシクロペンテニル基、2,3,4-トリメチルシクロペンテニル基、2,3,5-トリメチルシクロペンテニル基、2,3,4-トリエチルシクロペンテニル基、テトラメチルシクロペンテニル基、テトラエチルシクロペンテニル基などのアルキル基を有するシクロペンテニル基を例示することができる。

【0109】置換シクロペンタジエニル基としては、2-メチルシクロペンタジエニル基、3-メチルシクロペンタジエニル基、2-エチルシクロペンタジエニル基、2-プロピルシクロペンテニル基、2,3-ジメチルシクロペンタジエニル基、2,4-ジメチルシクロペンタジエニル基、2,5-ジメチルシクロペンタジエニル基、2,3-ジエチルシクロペンタジエニル基、2,3,4-トリメチルシクロペンタジエニル基、2,3,5-トリメチルシクロペンタジエニル基、2,3,4-トリエチルシクロペンタジエニル基、2,3,4,5-テトラメチルシクロペンタジエニル基、2,3,4,5-テトラエチルシクロペンタジエニル基、1,2,3,4,5-ペンタメチルシクロペンタジエニル基、1,2,3,4,5-ペンタエチルシクロペンタジエニル基などのアルキル基を有するシクロペンタジエニル基を例示することができる。

【0110】また S 1 に隣接する炭素が 2 級炭素である炭化水素基としては、*t*-プロピル基、*s*-ブチル基、*s*-アミル基、 $\alpha$ -メチルベンジル基などを例示することができ、S 1 に隣接する炭素が 3 級炭素である炭化水素基としては、*t*-ブチル基、*t*-アミル基、 $\alpha$ ,  $\alpha'$ -ジメチルベンジル基、アドマンチル基などを例示することができ

る。

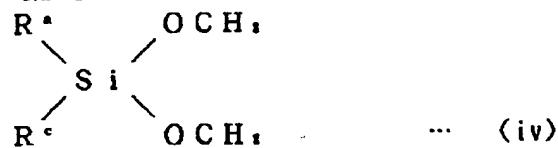
〔0 1 1 1〕のような式 (iii) で示されるケイ素化合物 (c) は、n が 1 である場合には、シクロペンチルトリメトキシシラン、2-メチルシクロペンチルトリメトキシシラン、2,3-ジメチルシクロベンチルトリメトキシシラン、シクロベンチルトリエトキシシラン、iso-ブチルトリエトキシシラン、t-ブチルトリエトキシシラン、シクロヘキシルトリメトキシシラン、シクロヘキシルトリエトキシシラン、2-ノルボルナントリメトキシシラン、2-ノルボルナントリエトキシシランなどのトリアルコキシシラン類が例示される。

【0 1 1 2】  $n$  が 2 である場合には、ジシクロペンチルジエトキシシラン、 $t$ -ブチルメチルジメトキシシラン、 $t$ -ブチルメチルジエトキシシラン、 $t$ -アミルメチルジエトキシシラン、ジシクロヘキシルジメトキシシラン、シクロヘキシルメチルジメトキシシラン、シクロヘキシルメチルジエトキシシラン、2-ノルボルナンメチルジメトキシシランなどのジアルコキシシラン類が例示される。

【0113】nが2である場合には、式(iii)で示されるケイ素化合物(c)は、下記式(iv)で示されるジメトキシ化合物であることが好ましい。

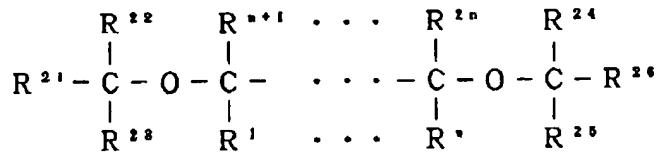
[0114]

[化3]



【0115】式中、R<sup>1</sup> および R<sup>2</sup> は、それぞれ独立  
30 に、シクロペンチル基、置換シクロペンチル基、シクロ  
ペンテニル基、置換シクロペンテニル基、シクロペンタ  
ジエニル基、置換シクロペンタジエニル基、あるいは、  
S 1 に隣接する炭素が 2 級炭素または 3 級炭素である炭  
化水素基を示す。

キシシラン、ジ(2-メチルシクロベンテンイル)ジメトキシラン、ジ(3-メチルシクロベンテンイル)ジメトキシラン、ジ(2-エチルシクロベンテンイル)ジメトキシラン、ジ(2-*n*-ブチルシクロベンテンイル)ジメトキシラン、ジ(2,3-ジメチルシクロベンテンイル)ジメトキシラン、ジ(2,4-ジメチルシクロベンテンイル)ジメトキシラン、ジ(2,5-ジメチルシクロベンテンイル)ジメトキシラン、ジ(2,3,4-トリメチルシクロベンテンイル)ジメトキシシラン、ジ(2,3,5-トリメチルシクロベンテニル)ジメトキシシラン、ジ(2,3,4-トリエチルシクロベンテニル)ジメトキシシラン、ジ(2-メチルシクロベンタジエニル)ジメトキシシラン、ジ(3-メチルシクロベンタジエニル)ジメトキシシラン、ジ(2-エチルシクロベンタジエニル)ジメトキシシラン、ジ(2-*n*-ブチルシクロベンテニル)ジメトキシシラン、ジ(2,3-ジメチルシクロベンタジエニル)ジメトキシシラン、ジ(2,4-ジメチルシクロベンタジエニル)ジメトキシシラン、ジ(2,5-ジメチルシクロベンタジエニル)ジメトキシシラン、ジ(2,3-ジエチルシクロベンタジエニル)ジメトキシシラン、ジ(2,3,4-トリメチルシクロベンタジエニル)ジメトキシシラン、ジ(2,3,5-トリメチルシクロベンタジエニル)ジメトキシシラン、ジ(2,3,4-トリエチルシクロベンタジエニル)ジメトキシシラン、ジ(2,3,4,5-テトラメチルシクロベンタジエニル)ジメトキシシラン、ジ(2,3,4,5-テトラエチルシクロベンタジエニル)ジメトキシシラン、ジ(1,2,3,4,5-ペンタメチルシクロベンタジエニル)ジメトキシシラン、ジ(1,2,3,4,5-ペンタエチルシクロベンタジエニル)ジメトキシシラン、ジ*α*-アミルジメトキシシラン、ジ(α, α'-ジメチルベンジル)ジメトキシシラン、ジ(アドマンチル)ジメトキシシラン、アドマンチル-*t*-ブチルジメトキシシラン、シクロベンチル-*t*-ブチルジメトキシシラン、ジイソプロピルジメトキシシラン、ジ*s*-ブチルジメトキシシラン、ジ*β*-アミルジメトキシシラン、イソブロ\*



【0122】式中、nは2≤n≤10の整数であり、R<sup>1</sup>～R<sup>26</sup>は炭素、水素、酸素、ハロゲン、空素、硫黄、リン、ホウ素およびケイ素から選択される少なくとも1種の元素を有する置換基であり、任意のR<sup>1</sup>～R<sup>26</sup>は共同してベンゼン環以外の環を形成していくてもよく、主鎖中に炭素以外の原子が含まれていてもよい。

【0123】上記のようなポリエーテル化合物として、具体的には、2-(2-エチルヘキシル)-1,3-ジメトキシ

\* ピル-*s*-ブチルジメトキシシランなどが挙げられる。

【0117】nが3である場合には、トリシクロベンチルメトキシシラン、トリシクロベンチルエトキシシラン、ジシクロベンチルメチルメトキシシラン、ジシクロベンチルメチルエトキシシラン、シクロベンチルジメチルメトキシシラン、シクロベンチルジエチルメトキシシラン、シクロベンチルジメチルエトキシシランなどのモノアルコキシラン類などが挙げられる。

10 【0118】これらのうち、ジメトキシシラン類特に式(iv)で示されるジメトキシシラン類が好ましく、具体的に、ジシクロベンチルジメトキシシラン、ジ-*t*-ブチルジメトキシシラン、ジ(2-メチルシクロベンチル)ジメトキシシラン、ジ(3-メチルシクロベンチル)ジメトキシシラン、ジ-*t*-アミルジメトキシシランが好ましい。

20 【0119】これらケイ素化合物(c)は、2種以上併用して用いることができる。本発明で用いられる複数の原子を介して存在する2個以上のエーテル結合を有する化合物(d)(以下ポリエーテル化合物ということもある)では、これらエーテル結合間に存在する原子は、炭素、ケイ素、酸素、硫黄、リン、ホウ素からなる群から選択される1種以上であり、原子数は2以上である。これらのうちエーテル結合間に比較的嵩高い置換基、具体的には炭素数2以上であり、好ましくは3以上で直鎖状、分岐状、環状構造を有する置換基、より好ましくは分岐状または環状構造を有する置換基が結合しているものが望ましい。また2個以上のエーテル結合間に存在する原子に、複数の、好ましくは3～20、より好ましくは3～10、特に好ましくは3～7の炭素原子が含まれた化合物が好ましい。

20 【0120】このようなポリエーテル化合物としては、たとえば下記式で示される化合物を挙げができる。

【0121】

【化8】

プロパン、2-イソプロピル-1,3-ジメトキシプロパン、2-ブチル-1,3-ジメトキシプロパン、2-*s*-ブチル-1,3-ジメトキシプロパン、2-シクロヘキシル-1,3-ジメトキシプロパン、2-フェニル-1,3-ジメトキシプロパン、2-(2-フェニルエチル)-1,3-ジメトキシプロパン、2-(2-シクロヘキシルエチル)-1,3-ジメトキシプロパン、2-(*p*-クロロフェニル)-1,3-ジメトキシプロパン、2-(ジフェニルメチル)-1,3-ジメトキシプロパン、2-(1-ナフチル)-1,3-

ジメトキシプロパン、2-(2-フルオロフェニル) -1,3-ジメトキシプロパン、2-(1-デカヒドロナフチル) -1,3-ジメトキシプロパン、2-(p-t-ブチルフェニル) -1,3-ジメトキシプロパン、2,2-ジシクロヘキシル-1,3-ジメトキシプロパン、2,2-ジシクロベンチル-1,3-ジメトキシプロパン、2,2-ジエチル-1,3-ジメトキシプロパン、2,2-ジプロピル-1,3-ジメトキシプロパン、2,2-ジイソプロピル-1,3-ジメトキシプロパン、2,2-ジブチル-1,3-ジメトキシプロパン、2-メチル-2-ブロピル-1,3-ジメトキシプロパン、2-メチル-2-ベンジル-1,3-ジメトキシプロパン、2-メチル-2-エチル-1,3-ジメトキシプロパン、2-メチル-2-イソプロピル-1,3-ジメトキシプロパン、2-メチル-2-フェニル-1,3-ジメトキシプロパン、2-メチル-2-シクロヘキシル-1,3-ジメトキシプロパン、2,2-ビス(p-クロロフェニル) -1,3-ジメトキシプロパン、2,2-ビス(2-シクロヘキシルエチル) -1,3-ジメトキシプロパン、2-メチル-2-イソブチル-1,3-ジメトキシプロパン、2-メチル-2-(2-エチルヘキシル) -1,3-ジメトキシプロパン、2,2-ジイソブチル-1,3-ジメトキシプロパン、2,2-ジフェニル-1,3-ジメトキシプロパン、2,2-ジベンジル-1,3-ジメトキシプロパン、2,2-ビス(シクロヘキシルメチル) -1,3-ジメトキシプロパン、2,2-ジイソブチル-1,3-ジエトキシプロパン、2,2-ジイソブチル-1,3-ジブチル-2-ブチル-1,3-ジメトキシプロパン、2-イソブチル-2-イソプロピル-1,3-ジメトキシプロパン、2-(1-メチルブチル) -2-イソブチル-1,3-ジメトキシプロパン、2-(1-メチルブチル) -2-s-ブチル-1,3-ジメトキシプロパン、2,2-ジ-s-ブチル-1,3-ジメトキシプロパン、2,2-ジ-t-ブチル-1,3-ジメトキシプロパン、2,2-ジネオベンチル-1,3-ジメトキシプロパン、2-イソプロピル-2-イソベンチル-1,3-ジメトキシプロパン、2-フェニル-2-イソプロピル-1,3-ジメトキシプロパン、2-フェニル-2-s-ブチル-1,3-ジメトキシプロパン、2-ベンジル-2-イソプロピル-1,3-ジメトキシプロパン、2-ベンジル-2-s-ブチル-1,3-ジメトキシプロパン、2-シクロベンチル-2-イソプロピル-1,3-ジメトキシプロパン、2-シクロベンチル-2-s-ブチル-1,3-ジメトキシプロパン、2-シクロヘキシル-2-イソプロピル-1,3-ジメトキシプロパン、2-シクロヘキシル-2-s-ブチル-1,3-ジメトキシプロパン、2-シクロヘキシル-2-シクロヘキシルメチル-1,3-ジメトキシプロパン、2,3-ジフェニル-1,4-ジエトキシブタン、2,3-ジシクロヘキシル-1,4-ジエトキシブタン、2,2-ジベンジル-1,4-ジエトキシブタン、2,3-ジシクロヘキシル-1,4-ジエトキシブタン、2,3-ジイソブチル-1,4-ジエトキシブタン、2,2-ビス(p-メチルフェニル) -1,4-ジメトキシブタン、2,3-ビス(p-クロロフェニル) -1,4-ジメトキシブタン、2,3-ビス(p-フルオロフェニル) -1,4-ジメトキシブタン、2,4-ジフェニル-1,5-ジメトキシベンタン、2,5-ジ

フェニル-1,5-ジメトキシヘキサン、2,4-ジイソプロピル-1,5-ジメトキシベンタン、2,4-ジイソブチル-1,5-ジメトキシベンタン、3-メトキシメチルテトラヒドロフラン、3-メトキシメチルジオキサン、1,3-ジイソブチル-1,5-ジメトキシエタン、1,2-ジイソブチル-1,5-ジメトキシオベンチロキシエタン、1,3-ジメオベンチロキシプロパン、2,2-テトラメチレン-1,3-ジメトキシプロパン、2,2-ペンタメチレン-1,3-ジメトキシプロパン、2,2-ヘキサメチレン-1,3-ジメトキシプロパン、1,2-ビス(メトキシメチル)シクロヘキサン、2,8-ジオキサスピロ[5,5]ウンデカン、3,7-ジオキサビシクロ[3,3,1]ノナン、3,7-ジオキサビシクロ[3,3,0]オクタン、3,3-ジイソブチル-1,5-オキソノナン、6,6-ジイソブチルジオキシヘプタン、1,1-ジメトキシメチルシクロヘプタン、1,1-ビス(ジメトキシメチル)シクロヘキサン、1,1-ビス(メトキシメチル)ビシクロ[2,2,1]ヘプタン、1,1-ジメトキシメチルシクロヘプタン、2-メチル-2-メトキシメチル-1,3-ジエトキシシクロヘキサン、2-エトキシメチル-1,3-ジエトキシシクロヘキサン、2-シクロヘキシル-2-メトキシメチル-1,3-ジメトキシシクロヘキサン、2,2-ジイソブチル-1,3-ジメトキシシクロヘキサン、2-イソブリル-2-イソアミル-1,3-ジメトキシシクロヘキサン、2-シクロヘキシル-2-メトキシメチル-1,3-ジメトキシシクロヘキサン、2-イソブリル-2-メトキシメチル-1,3-ジエトキシシクロヘキサン、2-エトキシメチル-1,3-ジエトキシシクロヘキサン、2-イソブチル-2-エトキシメチル-1,3-ジエトキシシクロヘキサン、2-イソブチル-2-エトキシメチル-1,3-ジメトキシシクロヘキサン、トリス(α-メトキシフェニル)ホスフィン、メチルフェニルビス(メトキシメチル)シラン、ジフェニルビス(メトキシメチル)シラン、メチルシクロヘキシルビス(メトキシメチル)シラン、ジ-1-ブチルビス(メトキシメチル)シラン、シクロヘキシル-1-ブチルビス(メトキシメチル)シラン、1-ブロビル-1-ブチルビス(メトキシメチル)シランなどが挙げられる。

【0124】これらのうち、1,3-ジエーテル類が好ましく用いられ、特に、2,2-ジイソブチル-1,3-ジメトキシプロパン、2-イソプロビル-2-イソペンチル-1,3-ジメトキシプロパン、2,2-ジシクロヘキシリ-1,3-ジメトキシプロパン、2,2-ビス（シクロヘキシリメチル）-1,3-ジメトキシプロパンが好ましく用いられる。

50 [0125] これらポリエーテル化合物 (d) は、2種

以上併用して用いることができる。次に本発明に係るプロピレン重合体の製造方法について説明する。本発明に係るプロピレン重合体は、前記【I a】固体状チタン触媒成分と、【II】有機金属触媒成分と、【III】上記式(iii)で示されるケイ素化合物(c)またはポリエーテル化合物(d)は、【II】有機金属触媒成分中の金属原子1モル当り、通常約0.001~50モル、好ましくは約0.01~20モルとなるような量で用いられる。

【0126】なお、プロピレンの重合を行う際に、プロピレンに加えて、少量のプロピレン以外の他のオレフィンあるいは少量のジエン化合物を重合系内に共存させることもできる。

【0127】このようなプロピレン以外の他のオレフィンとしては、エチレン、1-ブテン、1-ペンテン、1-ヘキセン、4-メチル-1-ペンテン、3-メチル-1-ペンテン、1-オクテン、3-メチル-1-ブテンなどの炭素数3~8のオレフィンが挙げられる。

【0128】ジエン化合物としては、1,3-ブタジエン、1,3-ペンタジエン、1,4-ペンタジエン、1,3-ヘキサジエン、1,4-ヘキサジエン、1,5-ヘキサジエン、4-メチル-1,4-ヘキサジエン、5-メチル-1,4-ヘキサジエン、6-メチル-1,6-オクタジエン、7-メチル-1,6-オクタジエン、6-エチル-1,6-オクタジエン、6-プロピル-1,6-オクタジエン、6-ブチル-1,6-オクタジエン、6-メチル-1,6-ノナジエン、7-メチル-1,6-ノナジエン、6-エチル-1,6-ノナジエン、7-エチル-1,6-ノナジエン、6-メチル-1,6-デカジエン、7-メチル-1,6-デカジエン、6-メチル-1,6-ウンデカジエン、1,7-オクタジエン、1,9-デカジエン、イソブレン、ブタジエン、エチリデンノルボルネン、ビニルノルボルネンおよびジシクロペンタジエンなどの炭素数4~20のジエン化合物を挙げることができる。

【0129】プロピレンの重合は、通常、気相あるいは液相で行われる。重合がスラリー重合または溶解重合の反応形態を探る場合、反応溶媒として、上述の【I b】予備重合触媒成分の調製に用いられる不活性炭化水素と同様の不活性炭化水素を用いることができる。

【0130】重合系内においては、前記【I a】固体状チタン触媒成分または【I b】予備重合触媒成分は、重合容積1リットル当り【I a】固体状チタン触媒成分中のチタン原子または【I b】予備重合触媒成分中のチタン原子に換算して、通常は約0.0001~50ミリモル、好ましくは約0.001~10ミリモルの量で用いられる。また、【II】有機金属触媒成分は、重合系中のチタン原子1モルに対し、【II】有機金属触媒成分に含まれる金属原子が、通常約1~2000モル、好ましくは約2~500モルとなるような量で用いられる。さら

に、【III】ケイ素化合物(c)またはポリエーテル化合物(d)は、【II】有機金属触媒成分中の金属原子1モル当り、通常約0.001~50モル、好ましくは約0.01~20モルとなるような量で用いられる。

【0131】重合時に水素を用いると、メルトフロー リトの大きいプロピレン重合体が得られ、水素添加量によって得られるプロピレン重合体の分子量を調節することができる。この場合においても、本発明においては得られるプロピレン重合体の結晶化度や立体規則性指数が低下したりすることなく、また触媒活性が低下することもない。

【0132】本発明において、プロピレンの重合温度は、通常、約-50~200°C、好ましくは約20~100°Cであり、圧力は、通常、常圧~100kg/cm<sup>2</sup>、好ましくは約2~50kg/cm<sup>2</sup>に設定される。重合は回分式、半連続式、連続式の何れの方法においても行うことができる。

【0133】このようにしてプロピレン重合体を製造すると、固体触媒成分単位量当たりの、プロピレン重合体の収率を高めくすることができるため、プロピレン重合体中の触媒残渣、特にハロゲン含量を相対的に低減させることができる。したがって、プロピレン重合体中の触媒を除去する操作を省略できるとともに、得られたプロピレン重合体を用いて成形体を成形する際に、金型の発錆を防止し易くなる。

【0134】また、このようなプロピレン重合体は、アモルファス成分が極めて少なく、したがって炭化水素可溶成分が少なく、このプロピレン重合体から成形したフィルムは、その表面粘着性が低い。

【0135】本発明に係るプロピレン重合体の製造は、反応条件を変えて2段以上に分けて行うことができる。この場合は、2~10器の重合器を用いて、気相あるいは液相で行われる。

【0136】重合がスラリー重合または溶解重合の反応形態を探る場合、反応溶媒として、上述の【I b】予備重合触媒成分の調製に用いられる不活性炭化水素と同様の不活性炭化水素を用いることができる。

【0137】このような重合方法においては、前記2器以上の重合器の内、少なくとも1器以上の重合器において、プロピレンを重合し(該重合において、以下「A重合」ということがある)、極限粘度[η]が、3~40dl/g、好ましくは5~30dl/g、特に好ましくは7~25dl/gの重合体を製造する。

【0138】このA重合で得られる重合体の沸騰ヘプタン不溶成分のNMR測定で決定されるアイソタクチックペントッド値([M<sub>6</sub>])は、0.960~0.995、好ましくは0.970~0.995、より好ましくは0.980~0.995、さらに好ましくは0.982~0.995であることが望ましい。

【0139】また前記重合体の沸騰ヘプタン不溶成分量

は、80%以上、好ましくは90%以上、より好ましくは94%以上、さらに好ましくは95%以上、特に好ましくは96%以上であることが望ましい。

【0140】このような該A重合で得られる重合体は、最終的に得られるプロピレン重合体中で0.1~55%、好ましくは2~35%、特に好ましくは5~30%の割合で存在するように製造されることが望ましい。

【0141】プロピレン重合体を2器以上の重合器を用いて製造する場合には、前記2器以上の重合器の内、残りの重合器でもプロピレンの重合を行い（以下「B重合」ということがある）、最終製品として、メルトフローレートが0.1~500g/10分のプロピレン重合体を得る。

【0142】該A重合およびB重合の重合系内においては、前記【I a】固体状チタン触媒成分または【I b】予備重合触媒成分は、重合容積1リットル当たり【I a】固体状チタン触媒成分中のチタン原子または【I b】予備重合触媒成分中のチタン原子に換算して、通常は約0.0001~50ミリモル、好ましくは約0.001~1.0ミリモルの量で用いられる。また、【II】有機金属触媒成分は、重合系中のチタン原子1モルに対し、【I I】有機金属触媒成分に含まれる金属原子が、通常約1~2000モル、好ましくは約2~500モルとなるような量で用いられる。さらに【III】ケイ素化合物(c)またはポリエーテル化合物(d)は、【II】有機金属触媒成分中の金属原子1モル当たり、通常約0.001~50モル、好ましくは約0.01~20モルとなるような量で用いられる。

【0143】また、必要に応じて、いずれの重合器においても【I a】固体状チタン触媒成分または【I b】予備重合触媒成分、【II】有機金属触媒成分、【III】ケイ素化合物(c)またはポリエーテル化合物(d)を供給してもよい。さらに、いずれの重合器においても固体状チタン触媒成分(a)を調製する際に用いた電子供与体および/または上記式(c-i)で表される有機ケイ素化合物を供給してもよい。

【0144】また、該A重合およびB重合いずれにおいても、水素を供給もしくは排除することにより得られる重合体の分子量を容易に調整することができる。この場合に、本発明においては、得られるプロピレン重合体の結晶化度や立体規則性指数が低下したりすることができなく、また触媒活性が低下することもない。水素の供給量は、諸条件によって異なるが、最終的に得られるポリマーのメルトフローレートが0.1~500g/10分の範囲となるような量であれば良い。

【0145】また、沸騰ヘブタン不溶成分の[M<sub>6</sub>]の値は、0.975~0.995、好ましくは0.980~0.995、より好ましくは0.982~0.995の範囲にあり、[M<sub>3</sub>]の値は、0.0020~0.0050、好ましくは0.0023~0.0045、より好ましくは0.0025~0.0040の範囲になるようにすればよい。

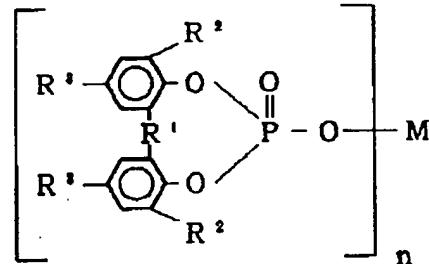
【0146】該A重合およびB重合におけるプロピレンの重合温度は、いずれも通常約-50~200°C、好ましくは20~100°Cであり、圧力は、通常常圧~100kg/cm<sup>2</sup>、好ましくは2~50kg/cm<sup>2</sup>に設定される。重合は回分式、半連続式、連続式のいずれの方法においても行うことができる。

【0147】本発明に係るプロピレン重合体は、後述するような核剤が配合されていてもよい。プロピレン重合体に核材を配合することによって、結晶粒子の微細化が図れるとともに、結晶化速度の向上し、高速成形が可能になる。

【0148】核剤としては、従来知られている種々の核剤が特に制限されることなく用いられる。中でも、好ましい核剤としては、下記に挙げる核剤を例示することができる。

【0149】

【化9】



【0150】(式中、R¹は酸素、硫黄、もしくは炭素数1~10の炭化水素基であり、R²、R³は水素もしくは炭素数1~10の炭化水素基であり、R²、R³は同種であっても異種であってもよく、R¹同士、R²同士またはR¹とR²が結合して環状となっていてもよく、Mは、1~3箇の金属原子であり、nは1~3の整数である。)

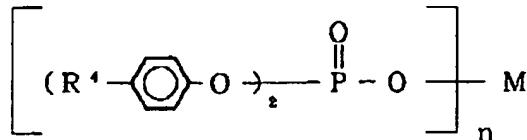
具体的には、ナトリウム-2,2'-メチレン-ビス(4,6-ジ-t-ブチルフェニル)フォスフェート、ナトリウム-2,2'-エチリデン-ビス(4,6-ジ-t-ブチルフェニル)フォスフェート、リチウム-2,2'-メチレン-ビス-(4,6-ジ-t-ブチルフェニル)フォスフェート、リチウム-2,2'-エチリデン-ビス(4,6-ジ-t-ブチルフェニル)フォスフェート、ナトリウム-2,2'-エチリデン-ビス(4-t-ブチル-6-t-ブチルフェニル)フォスフェート、リチウム-2,2'-メチレン-ビス(4-メチル-6-t-ブチルフェニル)フォスフェート、リチウム-2,2'-メチレン-ビス(4-エチル-6-t-ブチルフェニル)フォスフェート、カルシウム-ビス[2,2'-チオビス(4-メチル-6-t-ブチルフェニル)フォスフェート]、カルシウム-ビス[2,2'-チオビス(4-エチル-6-t-ブチルフェニル)フォスフェート]、カルシウム-ビス[2,2'-チオビス-(4,6-ジ-t-ブチルフェニル)フォスフェート]、マグネシウム-ビス[2,2'-チオ

41

ビス(4,6-ジ-t-ブチルフェニル)フォスフェート]、マグネシウム-ビス[2,2'-チオビス-(4-t-オクチルフェニル)フォスフェート]、ナトリウム-2,2'-ブチリデン-ビス(4,6-ジ-methylフェニル)フォスフェート、ナトリウム-2,2'-ブチリデン-ビス(4,6-ジ-t-ブチルフェニル)フォスフェート、ナトリウム-2,2'-t-オクチルメチレン-ビス(4,6-ジ-methylフェニル)フォスフェート、ナトリウム-2,2'-t-オクチルメチレン-ビス(4,6-ジ-t-ブチルフェニル)フォスフェート、カルシウム-ビス-(2,2'-メチレン-ビス(4,6-ジ-t-ブチルフェニル)フォスフェート)、マグネシウム-ビス[2,2'-メチレン-ビス(4,6-ジ-t-ブチルフェニル)フォスフェート]、ナトリウム-2,2'-メチレン-ビス(4-メチル-6-t-ブチルフェニル)フォスフェート、ナトリウム-2,2'-メチレン-ビス(4-エチル-6-t-ブチルフェニル)フォスフェート、ナトリウム(4,4'-ジメチル-5,6'-ジ-t-ブチル-2,2'-ビフェニル)フォスフェート、カルシウム-ビス[(4,4'-ジメチル-6,6'-ジ-t-ブチル-2,2'-ビフェニル)フォスフェート]、ナトリウム-2,2'-エチリデン-ビス(4-エチル-6-t-ブチルフェニル)フォスフェート、ナトリウム-2,2'-メチレン-ビス(4,6-ジ-methylフェニル)フォスフェート、ナトリウム-2,2'-メチレン-ビス(4,6-ジ-t-ブチルフェニル)フォスフェート、カルシウム-ビス[2,2'-エチリデン-ビス(4,6-ジ-t-ブチルフェニル)フォスフェート]、マグネシウム-ビス[2,2'-エチリデン-ビス(4,6-ジ-t-ブチルフェニル)フォスフェート]、パリウム-ビス[2,2'-エチリデン-ビス(4,6-ジ-t-ブチルフェニル)フォスフェート]、ナトリウム-2,2'-メチレン-ビス(4-メチル-6-t-ブチルフェニル)フォスフェート、ナトリウム-2,2'-メチレン-ビス(4-エチル-6-t-ブチルフェニル)フォスフェート、ナトリウム(4,4'-ジメチル-5,6'-ジ-t-ブチル-2,2'-ビフェニル)フォスフェート、カルシウム-ビス[(4,4'-ジメチル-6,6'-ジ-t-ブチル-2,2'-ビフェニル)フォスフェート]、ナトリウム-2,2'-エチリデン-ビス(4-エチル-6-t-ブチルフェニル)フォスフェート、ナトリウム-2,2'-メチレン-ビス(4,6-ジ-methylフェニル)フォスフェート、ナトリウム-2,2'-メチレン-ビス(4,6-ジ-t-ブチルフェニル)フォスフェート、カルシウム-ビス[2,2'-エチリデン-ビス(4,6-ジ-t-ブチルフェニル)フォスフェート]、マグネシウム-ビス[2,2'-エチリデン-ビス(4,6-ジ-t-ブチルフェニル)フォスフェート]、パリウム-ビス[2,2'-エチリデン-ビス(4,6-ジ-t-ブチルフェニル)フォスフェート]、アルミニウム-トリス[2,2'-メチレン-ビス(4,6-ジ-t-ブチルフェニル)フォスフェート]およびアルミニウム-トリス[2,2'-エチリデン-ビス(4,6-ジ-t-ブチルフェニル)フォスフェート]およびこれらの2個以上の混合物を例示することができる。特にナトリウム-2,2'-メチレン-ビス(4,6-ジ-t-ブチルフェニル)フォスフェートが好ましい。

【0151】

【化10】



【0152】(式中、R¹は水素もしくは炭素数1~10の炭化水素基であり、Mは、1~3価の金属原子であり、nは1~3の整数である。)

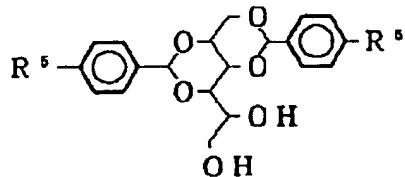
具体的には、ナトリウム-ビス(4-t-ブチルフェニル)フォスフェート、ナトリウム-ビス(4-メチルフェニル)

42

ル) フォスフェート、ナトリウム-ビス(4-エチルフェニル)フォスフェート、ナトリウム-ビス(4-t-プロピルフェニル)フォスフェート、ナトリウム-ビス(4-t-オクチルフェニル)フォスフェート、カリウム-ビス(4-t-ブチルフェニル)フォスフェート、カルシウム-ビス(4-t-ブチルフェニル)フォスフェート、マグネシウム-ビス(4-t-ブチルフェニル)フォスフェート、リチウム-ビス(4-t-ブチルフェニル)フォスフェート、アルミニウム-ビス(4-t-ブチルフェニル)フォスフェートおよびこれらの2種以上の混合物を例示することができる。特にナトリウム-ビス(4-t-ブチルフェニル)フォスフェートが好ましい。

【0153】

【化11】



20

【0154】(式中、R¹は水素もしくは炭素数1~10の炭化水素基である。)

具体的には、1,3,2,4-ジベンジリデンソルビトール、1,3-ベンジリデン-2,4-p-メチルベンジリデンソルビトール、1,3-ベンジリデン-2,4-p-エチルベンジリデンソルビトール、1,3-p-メチルベンジリデン-2,4-ベンジリデンソルビトール、1,3-p-エチルベンジリデン-2,4-ベンジリデンソルビトール、1,3-p-メチルベンジリデン-2,4-p-エチルベンジリデンソルビトール、1,3-p-エチルベンジリデン-2,4-p-メチルベンジリデンソルビトール、1,3,2,4-ジ(p-メチルベンジリデン)ソルビトール、1,3,2,4-ジ(p-エチルベンジリデン)ソルビトール、1,3,2,4-ジ(p-0-プロピルベンジリデン)ソルビトール、1,3,2,4-ジ(p-1-プロピルベンジリデン)ソルビトール、1,3,2,4-ジ(p-0-ブチルベンジリデン)ソルビトール、1,3,2,4-ジ(p-s-ブチルベンジリデン)ソルビトール、1,3,2,4-ジ(p-t-ブチルベンジリデン)ソルビトール、1,3,2,4-ジ(2',4'-ジメチルベンジリデン)ソルビトール、1,3,2,4-ジ(p-メトキシベンジリデン)ソルビトール、1,3,2,4-ジ(p-エトキシベンジリデン)ソルビトール、1,3-ベンジリデン-2-4-p-クロルベンジリデンソルビトール、1,3-p-クロルベンジリデン-2,4-ベンジリデンソルビトール、1,3-p-クロルベンジリデン-2,4-p-メチルベンジリデンソルビトール、1,3-p-クロルベンジリデン-2,4-p-エチルベンジリデンソルビトール、1,3-p-メチルベンジリデン-2,4-p-クロルベンジリデンソルビトール、1,3-p-エチルベンジリデン-2,4-p-クロルベンジリデンソルビトールおよび1,3,2,4-ジ(p-クロルベンジリデン)ソルビトールおよびこれらの2個以上の混合物を例示でき、特に1,3,2,4-ジベンジリデンソルビト

ル、1,3,2,4-ジ(p-メチルベンジリデン)ソルビトール、1,3,2,4-ジ(p-エチルベンジリデン)ソルビトール、1,3-p-クロルベンジリデン-2,4-p-メチルベンジリデンソルビトール、1,3,2,4-ジ(p-クロルベンジリデン)ソルビトールおよびそれらの2種以上の混合物が好ましい。

【0155】その他の核剤としては、芳香族カルボン酸や脂肪族カルボン酸の金属塩を例示でき、具体的には、安息香酸アルミニウム塩、p-t-ブチル安息香酸アルミニウム塩やアジピン酸ナトリウム、チオフェネカルボン酸ナトリウム、ピローレカルボン酸ナトリウムなどを挙げられる。

【0156】また、後述するタルクのような無機化合物も例示することもできる。本発明に係るプロピレン重合体において、上記核剤は前記プロピレン重合体100重量部に対して、0.001~1.0重量部、好ましくは0.01~5重量部、特に好ましくは0.1~3重量部の割合で配合されることが望ましい。

【0157】核剤を上記の量でプロピレン重合体に配合することにより、プロピレン重合体が本来有する優れた特性が損なわれることなく、結晶粒子が微細で結晶化度が向上したプロピレン重合体が得られる。

【0158】本発明に係るプロピレン重合体は、衝撃強度を向上させるためのゴム成分を配合したり、耐熱安定剤、耐候安定剤、帶電防止剤、スリップ剤、アンチプロッキング剤、防暴剤、滑剤、染料、顔料、天然油、合成油、ワックスなどを配合することができ、その配合割合は適宜量である。

【0159】また本発明の目的を損なわない範囲で、プロピレン重合体にシリカ、ケイ素土、アルミナ、酸化チタン、酸化マグネシウム、軽石粉、軽石パルーン、水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム、塩基性炭酸マグネシウム、ドロマイド、硫酸カルシウム、チタン酸カリウム、硫酸バリウム、亜硫酸カルシウム、タルク、クレーラー、マイカ、アスペスト、ガラス繊維、ガラスフレーク、ガラスピース、ケイ酸カルシウム、モンモリロナイト、ペントナイト、グラファイト、アルミニウム粉、硫化モリブデン、ボロン繊維、炭化ケイ素繊維、ポリエチレン繊維、ポリプロピレン繊維、ポリエチル繊維、ポリアミド繊維などの充填剤を配合してもよい。

【0160】このような本発明のプロピレン重合体は、從来からポリプロピレンが用いられてきた分野で特に制限されることなく用いられるが、特に押出シート、未延伸フィルム、延伸フィルム、フィラメント、射出成形体、プロー成形体などの用途に好適に用いられる。

【0161】本発明のプロピレン重合体からなる押出成形体の形状および製品種類は、特に限定されないが、具体的には、シート、フィルム(未延伸フィルム)、パイプ、ホース、電線被覆、フィラメントなどが挙げられ、シート、フィルム(未延伸フィルム)、フィラメントな

どとして特に好適に用いられる。

【0162】本発明のプロピレン重合体からシート、フィルム(未延伸フィルム)などの押出成形する際には、從来公知の押出装置を用いることができる。たとえば、単軸スクリュー押出機、混練押出機、ラム押出機、ギヤ押出機などを用い、溶融したプロピレン重合体をTダイなどから押出すことにより製造することができる。また成形条件も、從来公知の条件を採用することができる。

【0163】このような押出シート、フィルム(未延伸フィルム)は、剛性および耐熱性に優れると共に、防湿性に優れている。延伸フィルムは、上記のようなプロピレン重合体からなるシートあるいはフィルムを用いて從来公知の延伸装置により製造することができる。たとえば、テンター法(縦横延伸、横縦延伸)、同時二軸延伸法、一軸延伸法などが挙げられる。延伸フィルムの延伸倍率は、二軸延伸フィルムの場合には、通常20~70倍であることが望ましく、一軸延伸フィルムの場合には通常は2~10倍であることが望ましい。また延伸フィルムの厚さは、通常5~200μmであることが望ましい。

【0164】このような延伸フィルムは、剛性および耐熱性に優れると共に、防湿性に優れている。また本発明のプロピレン重合体からは、インフレーションフィルム、を製造することもできる。

【0165】本発明のプロピレン重合体からなるシート、未延伸フィルム、延伸フィルムは、耐熱性、透明性、透視性、光沢、剛性、防湿性、ガズバリヤ性などに優れているため、包装用フィルムなどに幅広く用いることができる。特に防湿性に優れるため、薬品の錠剤、カプセルなどの包装に用いられるプレススルーパック( press through pack)用として好適である。

【0166】本発明のプロピレン重合体からなるフィラメントは、たとえば、溶融したプロピレン重合体を、紡糸口金を通して押出すことにより製造することができる。このようにして得られたフィラメントは、さらに延伸処理してもよい。この延伸の程度は、プロピレン重合体に少なくとも一軸方向の分子配向が有効に付与される程度に行えばよく、延伸倍率は、通常5~10倍であることが望ましい。

【0167】このようなフィラメントは、剛性および耐熱性に優れている。本発明のプロピレン重合体からなる射出成形体は、從来公知の射出成形装置により製造することができる。また成形条件も、從来公知の条件を採用することができる。このような射出成形体は、剛性、耐熱性、耐衝撃性、表面光沢、耐薬品性、耐磨耗性などに優れており、自動車内装用トリム材、自動車用外装材、家電製品のハウジング、容器など幅広く用いることができる。

【0168】本発明のプロピレン重合体からなるプロー成形体は、從来公知のプロー成形装置により製造するこ

とができる。また成形条件も、従来公知の条件を採用することができる。たとえば押出プロー成形の場合には、樹脂温度100°C~300°Cでダイより上記プロピレン重合体を溶融状態でチューブ状パリソーンを押し出し、次いで付与すべき形状の金型中にパリソーンを保持した後、空気を吹き込み樹脂温度130°C~300°Cで金型に着装し、中空成形品を得る。延伸倍率は、横方向に1.5~5倍であることが望ましい。

【0169】射出プロー成形の場合には、樹脂温度100°C~300°Cで上記プロピレン重合体を金型に射出してパリソーンを成形し、次いで付与すべき形状の金型中にパリソーンを保持した後空気を吹き込み、樹脂温度120°C~300°Cで金型に着装し、中空成形品を得る。延伸倍率は、縦方向に1.1~1.8倍であることが望ましく、横方向に1.3~2.5倍であることが望ましい。

【0170】このようなプロー成形体は、剛性および耐熱性に優れると共に、防湿性に優れている。本発明のプロピレン重合体は、表皮材と基材とを同時にプレス成形することにより、両者が複合一体化した成形体を製造する方法（モールドスタンピング成形）における基材として用いることができる。この成形方法により得られたモールドスタンピング成形体は、ドアトリム、リアーバッケージトリム、シートバックガーニッシュ、インストルメントパネルなどの自動車用内装材として好適に用いられる。

【0171】このようなモールドスタンピング成形体は、剛性および耐熱性に優れている。

【0172】

【発明の効果】本発明に係るプロピレン重合体は、沸騰ヘプタン不溶成分の結晶化度が高く、かつ高立体規則性を有し、しかも長いメソ連鎖を有しているので、剛性および耐熱性に優れると共に、防湿性に優れている。

【0173】

【実施例】以下、実施例に基づいて本発明をさらに具体的に説明するが、本発明はこれら実施例に限定されるものではない。

【0174】

【実施例1】

【固体状チタン触媒成分（A）の調製】無水塩化マグネシウム95.2g、デカン442mlおよび2-エチルヘキシリアルコール390.6gを130°Cで2時間加熱し、均一溶液とした後、この溶液中に無水フタル酸21.3gを添加し、さらに130°Cにて1時間攪拌混合を行い、無水フタル酸を溶解させた。このようにして得られた均一溶液を室温に冷却した後、この均一溶液の75mlを-20°Cに保持した四塩化チタン200ml中に1時間にわたって滴下装入した。装入終了後、この混合液の温度を4時間かけて110°Cに昇温し、110°Cに達したところでフタル酸ジイソブチル（DIBP）

5.22gを添加し、これより2時間同温度にて攪拌保持した。2時間の反応終了後、熱滻過にて固体部を採取し、この固体部を275mlの四塩化チタンに再懸濁させた後、再び110°Cで2時間、加熱反応させた。反応終了後、再び熱滻過にて固体部を採取し、110°Cのデカンおよびヘキサンにて溶液中に遊離のチタン化合物が検出されなくなるまで、充分洗浄した。以上の操作によって調製した固体状チタン触媒成分（A）は、デカンスラリーとして保存したが、この内の一部を触媒組成を調べる目的で乾燥した。このようにして得られた固体状チタン触媒成分（A）の組成は、チタン；2.4重量%、塩素；6.0重量%、マグネシウム；2.0重量%、DIBP；13.0重量%であった。

【0175】【固体状チタン触媒成分（A）の予備重合】2リットルの攪拌機付オートクレーブに窒素雰囲気下精製ヘキサン500ml、3-メチル-1-ブテン5.75g、トリエチルアルミニウム50ミリモル、トリメチルメトキシシラン50ミリモルおよび上記固体状チタン触媒成分（A）をチタン原子換算で5.0ミリモル添加した後、2時間反応を行った。重合温度は20°Cに保った。

【0176】反応終了後、反応器内を窒素で置換し、上澄液の除去および精製ヘキサンの添加からなる洗浄操作を3回行った後、精製ヘキサンで再懸濁して触媒瓶に全量移液して予備重合触媒（B）を得た、固体状チタン触媒成分（A）1g当たり、5.7gのポリ3-メチル-1-ブテンが生成していた。

【0177】【重合】内容積2リットルのオートクレーブに精製ヘキサン750mlを装入し、60°C、プロピレン雰囲気にてトリエチルアルミニウム0.75ミリモル、ジシクロペンチルジメトキシシラン（DCPM S）0.75ミリモルおよび予備重合触媒（B）をチタン原子換算で0.015ミリモルT1装入した。

【0178】水素1200mlを導入し、70°Cに昇温した後、これを2時間保持してプロピレン重合を行った。重合中の圧力は7kg/cm<sup>2</sup>-Gに保った。重合終了後、生成固体を含むスラリーを濾過し、白色粉末と液相部に分離した。乾燥後の白色粉末状重合体の収量は303.2g、MFRは12.5g/10分、見掛け嵩比重は0.45g/mlであった。また、得られた白色粉末をデカンに一旦溶解させた後、徐冷して得た粉末の沸騰ヘプタン不溶成分率は96.9%、沸騰ヘプタン不溶成分の結晶化度は71.0%であった。

【0179】一方液相部の濃縮によって、溶媒可溶性重合体2.0gを得た。従って、活性は20,300g-PP/mM-T1であり、全体における沸騰ヘプタン不溶成分率は96.3%であった。結果を表1に示す。

【0180】

【実施例2】重合温度を80°Cにした以外は、実施例1と同様にして重合を行った。結果を表1に示す。

## 【0181】

【実施例3】重合温度を90℃にいた以外は、実施例1と同様にして重合を行った。結果を表1に示す。

## 【0182】

## 【実施例4】

【重合】内容積2リットルのオートクレーブにプロピレン500g、水素6リットルを装入し、60℃に昇温した後、トリエチルアルミニウム0.6ミリモル、ジシクロペンチルジメトキシラン(DCPMS)0.6ミリモルおよび予備重合触媒(B)をチタン原子換算で0.006ミリモルT1装入した。

【0183】70℃に昇温した後、これを40分保持してプロピレン重合を行った。反応終了は、少量のエタノールを添加することで行い、未反応のプロピレンを脱圧した後、白色粉末状重合体を減圧乾燥した。重合結果を表1に示す。

## 【0184】

【実施例5】重合温度を80℃にした以外は、実施例4と同様にして重合を行った。結果を表1に示す。

## 【0185】

【比較例1】DCPMSの代わりに、シクロペンチルメチルジメトキシラン0.075ミリモルを用い、水素を500ml添加した以外は、実施例1と同様にして重合を行った。結果を表1に示す。

## 【0186】

【比較例2】DCPMSの代わりに、ジフェニルジメトキシラン0.075ミリモルを用い、水素を700ml添加した以外は、実施例1と同様にして重合を行った。結果を表1に示す。

## 【0187】

## 【比較例3】

【固体状チタン触媒成分(C)の調製】n-ヘキサン500ml、ジエチルアルミニウムクロリド0.5モルにジイソアミルエーテル1.2モルを25℃で2分間かけて滴下し、10分間反応させた。

【0188】窒素置換された2リットルの反応器に四塩化チタン4.0モルを加え、35℃に昇温後、これに上記の反応溶液を3時間かけて滴下し、さらに30分同温度に保った。次いで、75℃に昇温し、さらに1時間反応させた。これを室温まで冷却し、上澄み液を取り除

き、次いでn-ヘキサン1リットルを加えて、生成した固体を洗浄した。この洗浄操作をさらに3回繰り返した。

【0189】得られた固体の100gを、n-ヘキサン2リットルに懸濁させ、20℃ジイソアミルエーテル80gと、四塩化チタン180gを室温にて1分間で添加し、65℃で1時間反応させた。反応終了後、室温に冷却し上澄み液をデカンテーションによって除去し、2リットルのn-ヘキサンを加えて生成固体を洗浄した。次いで、この洗浄操作を3回繰り返し、固体状チタン触媒成分(C)を得た。

【0190】【固体状チタン触媒成分(C)の予備重合】2リットルの攪拌機付オートクレーブに窒素雰囲気下精製n-ヘキサン1リットル、ジエチルアルミニウムクロリド3.0ミリモルおよび上記固体状チタン触媒成分(C)を3g添加した後、2リットルの水素を添加し、プロピレンを反応器に供給して、5分間予備重合を行った。反応中の圧力は5kg/cm<sup>2</sup>-Gに保った。

【0191】反応終了後、未反応のプロピレン、水素を除去して反応器内を窒素で置換し、上澄液の除去および精製n-ヘキサンの添加からなる洗浄操作を3回行い予備重合触媒(D)を得た。該予備重合触媒(D)は、精製デカンで再懸濁して保存した。

【0192】【重合】内容積2リットルの攪拌機付オートクレーブに精製n-ヘキサン750mlを装入し、60℃、プロピレン雰囲気にてジエチルアルミニウムクロリド0.75ミリモル、p-トルイル酸メチル0.75ミリモルおよび予備重合触媒(D)を1.1g装入した。

【0193】水素8リットルを導入し、70℃に昇温した後、これを4時間保持してプロピレンの重合を行った。重合中の圧力は7kg/cm<sup>2</sup>-Gに保った。重合終了後、メタノールを200ml添加し、80℃に昇温した。30分後、20%水酸化ナトリウム水溶液1mlを加え、脱圧した。

【0194】水相を除去した後、脱イオン水を300ml加えて20分間水洗し、水相を抜き出した、次いでn-ヘキサンスラリーを濾過、洗浄および乾燥して、ポリプロピレンパウダーを得た。結果を表1に示す。

## 【0195】

## 【表1】

表 1

活性 <sup>*1)</sup>	MFR	比重 g / ml	沸騰へブタン 不溶成分 重量%	沸騰へブタン不溶部	
				結晶化度 %	[M <sub>b</sub> ] [M <sub>a</sub> ]
実施例 1	20,300	12.5	0.45	96.3	75.0 0.992 0.0027
実施例 2	25,300	21.2	0.42	96.5	78.5 0.994 0.0025
実施例 3	25,500	33.4	0.40	96.9	79.3 0.995 0.0025
実施例 4	17,200	16.0	0.47	96.2	74.8 0.992 0.0029
実施例 5	22,700	23.5	0.40	96.6	78.9 0.994 0.0026
比較例 1	19,300	11.0	0.45	90.0	65.3 0.965 0.0036
比較例 2	20,000	13.8	0.45	90.9	65.0 0.966 0.0036
比較例 3	1,000	16.0	0.35	92.5	58.5 0.980 0.0017

\*1) g - PP / mmol - Ti

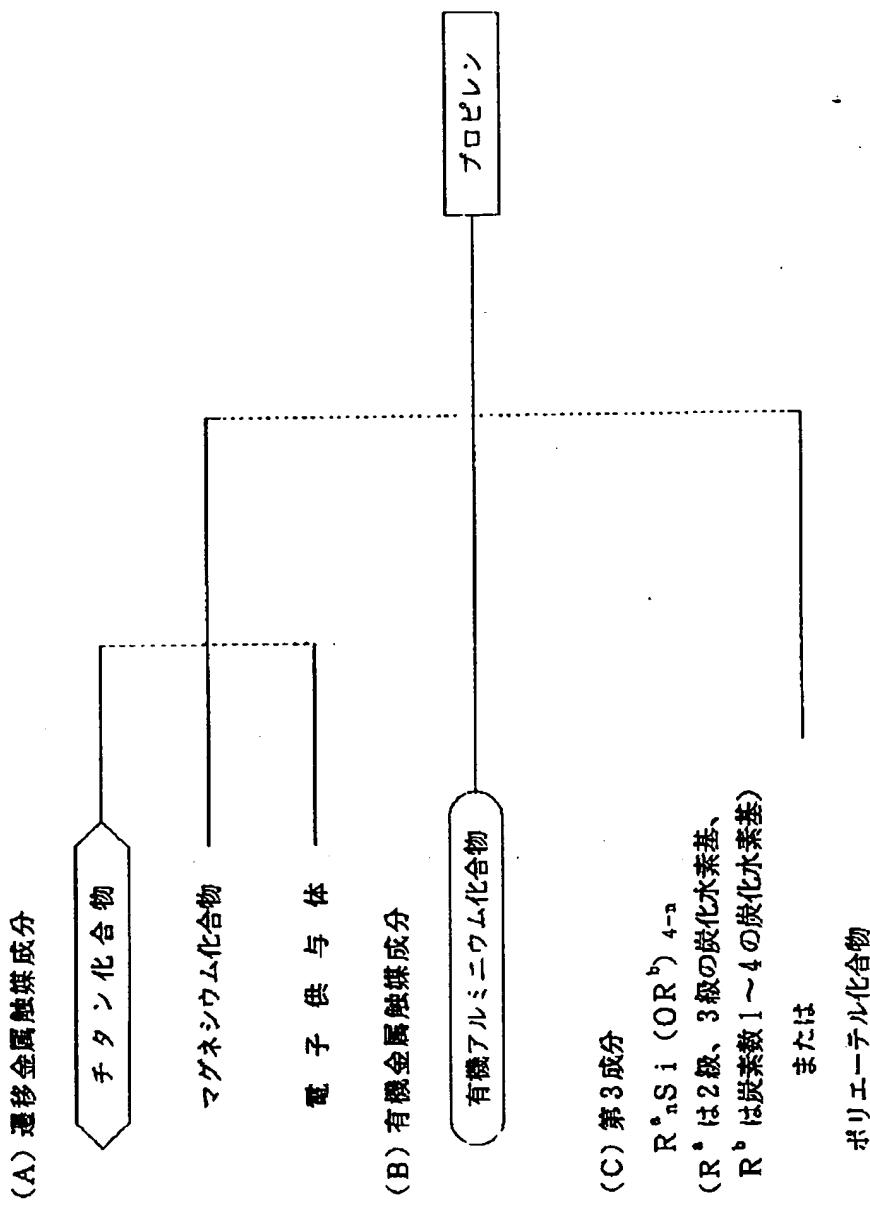
## 【図面の簡単な説明】

【図1】本発明に係るプロピレン重合体の製造に使用されるオレフィン重合触媒の調製工程を示す説明図である。

40

【図2】本発明に係るプロピレン重合体の製造に使用されるオレフィン重合触媒の調製工程を示す説明図である。

【図1】



【図2】

